

## 白金クラスターのサイズ選択的合成手法の確立とそれらを用いた 白金クラスター担持触媒の開発および酸素還元触媒能の評価

東理大院理

○清水暢之, 原澤敦也, 藏重亘, 根岸雄一

### Establishment of Size Selective Synthesis Method of Platinum Cluster and Development of Platinum Cluster Loaded Catalysts and Evaluation of Their Oxygen Reduction Catalytic Ability

○Shimizu Nobuyuki, Harasawa Atsuya, Kurashige Wataru, Negishi Yuichi  
*Graduate school of Science, Tokyo University of Science, Japan*

**【Abstract】** Platinum is used for electrode material of the fuel cell, and rarity of platinum inevitably makes fuel cells costly. Therefore, low-cost and highly-active catalysts are desired. Miniaturization of platinum nanoparticles is one of the effective method to achieve high activation of electrode material. In this work, we aimed to establish size-selective and systematic synthesis of platinum clusters with simple method, and to evaluate the oxygen reduction ability of the catalysts on which obtained clusters were loaded. Thus activity test indicates that removal of ligands is essential to show high activity, and the 14 kDa cluster shows the highest activity among the obtained clusters in this work.

**【序】**燃料電池の電極材料には、白金が広く利用されている。しかし、白金は極めて高価な貴金属であるため、白金使用量を極限まで抑えながら触媒活性を高めることが、重要な課題である。その解決策の一つとして、「白金の微粒子化」が挙げられる。触媒反応に寄与する表面積の割合が増加することで触媒活性が高まるため、現在では、粒径2~4 nmの白金ナノ粒子が電極材料として用いられている。一方で白金ナノ粒子が更に微細化された白金クラスターは、従来の白金微粒子よりも高い酸素還元触媒能を有することが報告されている<sup>[1]</sup>。こうした領域の白金クラスターを簡便な方法にて、サイズ制御しながら合成することができれば、触媒として最も適したサイズの白金クラスターを炙り出すことが可能となり、高活性な燃料電池開発に繋がると考えられる。本研究ではこうした期待の下、粒径が1~2 nmまで微細化された白金クラスターのサイズ選択的合成法の確立、およびその酸素還元触媒能の評価に取り組んだ。

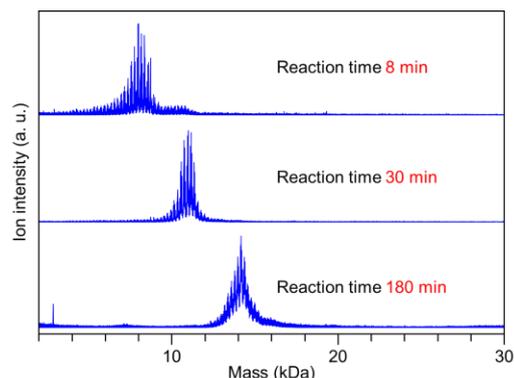
**【実験方法】**白金クラスターはポリオール還元法を用いて合成した。始めに、エチレングリコールに塩化白金酸(0.20 mmol)と水酸化ナトリウム(3.4 mmol)を溶解させ、125°Cにて、様々な反応時間で反応を進行させた。その後、配位子であるフェニルエタンチオール(2.0 mmol)を加えて攪拌し、超純水とメタノールにより不純物を取り除くことで、目的の白金クラスターを得た。白金クラスターは、マトリックス支援レーザー脱離イオン化(MALDI)質量分析<sup>[2]</sup>、熱重量分析(TGA)、フーリエ変換赤外分光(FT-IR)などにより評価した。続いて白金クラスターをカーボンブラックに吸着させ、焼成により配位子を除去した。最後に、焼成前後の白金クラスター担持触媒を用いて電極を作成し、回転ディスク電極法により各触媒の酸素還

元触媒能を評価した。

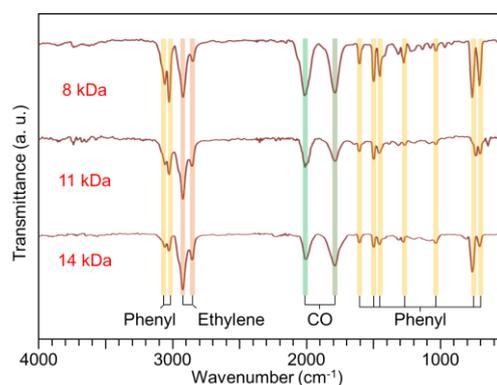
**【結果・考察】**Fig. 1 には、得られた白金クラスターの MALDI 質量スペクトルを示す。いずれのスペクトル中にも、白金クラスター由来の解離ピークが観測されており、それらのピークは反応時間の経過と共に、高質量側にシフトした (8 kDa、11 kDa、14 kDa)。このことは本手法において、反応時間を調節するだけで、白金クラスターをサイズ選択的に合成できることを示している。Fig. 2 には、得られた各クラスターの FT-IR スペクトルを示す。スペクトル中には、フェニルエタンチオラート由来のピークに加えて、カルボニルに帰属されるピークも観測された。このことは、これら白金クラスター中には配位子としてフェニルエタンチオラートだけでなく、溶媒に用いたエチレングリコール由来のカルボニルも含まれていることを示している。また TGA からも、フェニルエタンチオラートとカルボニルの存在が確かに確認された。Fig. 3 には、各クラスターが担持された触媒の質量活性を示す。いずれの触媒においても、配位子を除去することで活性が大きく向上した。このことは、配位子の存在は活性を低下させることを示しており、高い活性を創出する上では、配位子の除去が不可欠であることを示している。さらに配位子除去後の触媒の中では、14 kDa の白金クラスターが担持された触媒が最も高い質量活性を示し、市販の白金触媒よりも約2倍の活性を示すことが明らかとなった。このように本研究から、こうしたサイズの白金クラスターを燃料電池の電極材料として利用することが、高い酸素還元触媒能を有する電極材料を創製する上で、有効な手段である可能性が示唆された。

#### 【参考文献】

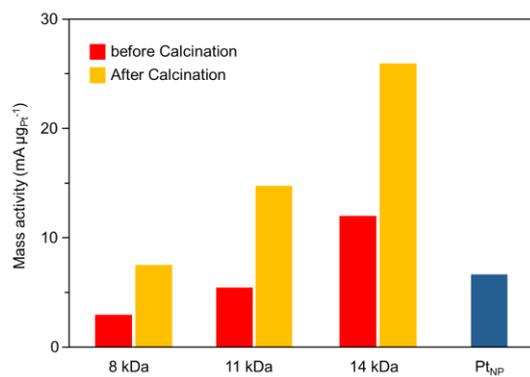
- [1] K. Yamamoto, *et al. Nat. Chem.* **1**, 397 (2009).
- [2] Y. Negishi, *et al. J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 1206 (2015).



**Fig. 1.** MALDI-mass spectra of obtained clusters.



**Fig. 2.** FT-IR spectra of obtained clusters.



**Fig. 3.** Comparison of Oxygen reduction ability of catalyst prepared using Pt clusters.

## イオン移動度質量分析法を用いた 酸化アルミニウムクラスター正イオンの幾何構造の研究

<sup>1</sup>東北大院理, <sup>2</sup>東北大高教機構  
○蛇口大揮<sup>1</sup>, 中野元善<sup>1,2</sup>, 美齊津文典<sup>1</sup>

### Structures of aluminum oxide cluster cations investigated by ion mobility mass spectrometry

○Daiki Hebiguchi<sup>1</sup>, Motoyoshi Nakano<sup>1,2</sup>, Fuminori Misaizu<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup> Institute for Excellence in Higher Education, Tohoku Univ., Japan

**【Abstract】** Geometrical structures of aluminum oxide cluster cations,  $(\text{Al}_2\text{O}_3)_n^+$  and  $(\text{Al}_2\text{O}_3)_n\text{AlO}^+$  ( $n = 2-5$ ), were studied by ion mobility mass spectrometry. These ions were generated by a laser vaporization method combined with a pulsed supersonic molecular beam. Collision cross sections (CCSs) of the cluster cations were obtained from the arrival-time measurements in the ion-drift cell. In the mass analysis,  $(\text{Al}_2\text{O}_3)_n^+$  and  $(\text{Al}_2\text{O}_3)_n\text{AlO}^+$  were predominantly observed as a result of collision induced dissociation inside the drift cell. Most of the arrival time distributions of the cluster ions are very broad and asymmetrical shape, and thus, it is concluded that there are some structural isomers. Geometrical structures of  $(\text{Al}_2\text{O}_3)_n^+$  and  $(\text{Al}_2\text{O}_3)_n\text{AlO}^+$  were assigned by comparison between experimental and theoretical CCSs. By comparing with CCSs calculated from density of  $\alpha$ - and  $\gamma$ -alumina, most of the assigned structures were concluded to corresponded to  $\gamma$ -alumina or amorphous. However, the most compact structural isomers have comparable densities with bulk  $\alpha$ -alumina.

**【序】** 酸化アルミニウム(アルミナ、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ )は、バルク相において最安定な  $\alpha$ -アルミナ(コランダム構造)や  $\gamma$ -アルミナ(欠陥スピネル構造)など多様な構造を有する。また、耐熱性や耐食性など優れた特性を持つため、セラミックスや研磨剤など幅広い用途に使われている。一般にクラスターは、構成原子数や構造に依存した特有の性質を示すため、新規ナノ材料への応用が期待されている。そのため酸化アルミニウムクラスターの実験・理論研究が盛んに行われてきた。 $(\text{Al}_2\text{O}_3)_n\text{AlO}$  ( $n \leq 37$ )の赤外分光実験[1]では、バルク相で安定な  $\alpha$ -アルミナではなく  $\gamma$ -アルミナに近い構造をとることが予想されている。しかし構造異性体の存在や詳細な幾何構造についての報告は少ない。任意のサイズのクラスターの幾何構造を系統的に明らかに出来れば、イオン結晶の成長過程やその他の分子との反応過程を原子レベルで議論することが可能となる。本研究ではイオン移動度質量分析法により  $(\text{Al}_2\text{O}_3)_n^+$ 、 $(\text{Al}_2\text{O}_3)_n\text{AlO}^+$  ( $n = 2-5$ )の衝突断面積の実験値( $\Omega_{\text{exp}}$ )を求めた。また量子化学計算で求めた安定構造から算出した衝突断面積の理論値( $\Omega_{\text{calc}}$ )と比較して  $(\text{Al}_2\text{O}_3)_n^+$ 、 $(\text{Al}_2\text{O}_3)_n\text{AlO}^+$  の幾何構造を帰属した。さらにそれらの密度をもとに、バルク構造との対応を議論した。

**【方法】** イオン移動度分析法は、イオンと緩衝気体との相互作用を利用し構造を分析

する手法である。酸化アルミニウムクラスター正イオンを、レーザー蒸発法 (Al ロッド) と酸素 5% を含む He ガスを用いた超音速分子線法を組み合わせ生成した。生成したイオンは、緩衝気体 He を満たし静電場を印加したドリフトセル中にパルス電場を用いて入射した。イオンはセル中で電場による加速と He との衝突による減速を繰り返し、一定のドリフト速度となる。He との衝突頻度はイオンの構造のかさ高さ (衝突断面積) により異なるため、ドリフト速度によって定まる到達時間 (セルを通過するのに必要な時間) を計測することによりイオンの衝突断面積を求めることができる。セルを通過したイオンは飛行時間型質量分析計で質量分析した。また密度汎関数法 (B3LYP/6-31+G\*) を用いて各クラスターイオンの安定構造を計算し、その安定構造に対し MOBCAL プログラムを用いることで衝突断面積の理論値を得た。

**【結果・考察】** ドリフトセルへのイオンの入射エネルギーを大きくすると、He との衝突による衝突誘起解離により安定組成が顕著に観測される。観測結果から、 $(\text{Al}_2\text{O}_3)_n^+$  と  $(\text{Al}_2\text{O}_3)_n\text{AlO}^+$  が安定組成であることが分かった。Fig. 1 に  $(\text{Al}_2\text{O}_3)_n^+$  ( $n = 2-5$ ) の到達時間分布 (ATD) を示す。得られた ATD は左右非対称な形をしている。また到達時間から理論的に求められる ATD の幅よりも広い分布をしているため、構造異性体の存在が考えられる。ATD を複数のガウス関数でフィッティングした結果、少なくとも  $n = 2$  では 2 つ、 $n = 3-5$  では 3 つ、 $n = 6-7$  では 4 つの構造異性体を持つことが考えられる。 $(\text{Al}_2\text{O}_3)_n\text{AlO}^+$  ( $n = 2-5$ ) についても同様に複数の構造異性体の存在が示された。Fig. 2 に  $(\text{Al}_2\text{O}_3)_n^+$  ( $n = 2-7$ ) の衝突断面積の実験値 ( $\Omega_{\text{exp}}$ ) と理論値 ( $\Omega_{\text{calc}}$ ) を示す。またクラスターが球状の構造であると仮定したときの  $\alpha$ -アルミナと  $\gamma$ -アルミナの密度から求めた衝突断面積をそれぞれ黄色破線、緑色実線で示す。帰属された構造の多くは  $\text{Al}_2\text{O}_2$  で構成された 4 員環と、 $\text{Al}_3\text{O}_3$  で構成された 6 員環を持つ構造であった。帰属した構造とバルクでの密度を基に計算した衝突断面積を比較すると、帰属された構造のほとんどが  $\gamma$ -アルミナやそれよりも密度の小さいアモルファスなどの構造であると考えられる。一方で各クラスターサイズで最も小さい衝突断面積をもつ構造異性体の成分は  $\alpha$ -アルミナに対応している。特に  $n = 4$  で帰属された最も衝突断面積の小さい構造は  $\alpha$ -アルミナのフラグメントイオン[2]であり、クラスター領域での  $\alpha$ -アルミナの存在を支持する結果となった。

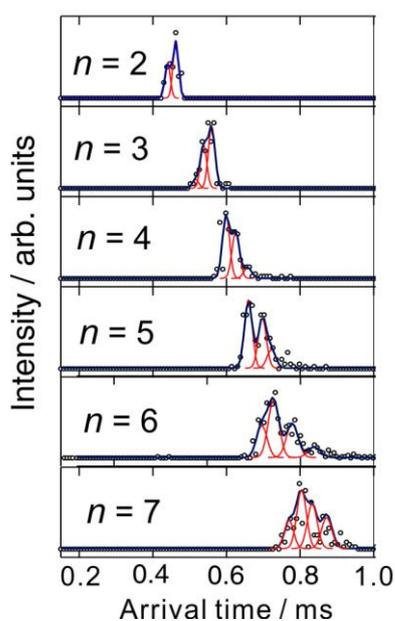


Fig. 1 Arrival time distributions (ATDs) of  $(\text{Al}_2\text{O}_3)_n^+$  ( $n = 2-7$ ).

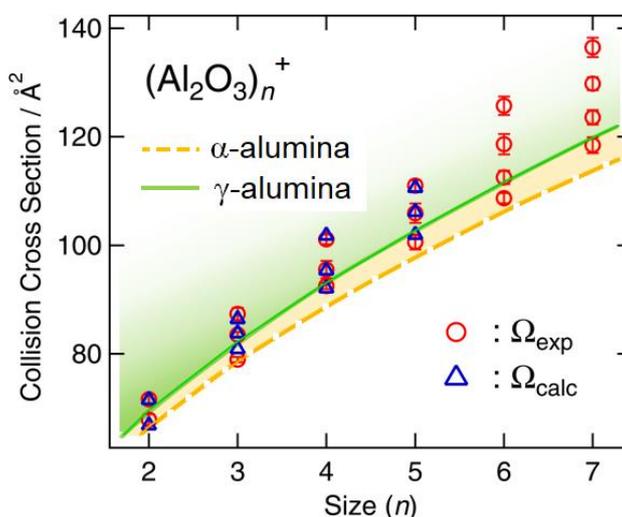


Fig. 2  $\Omega_{\text{exp}}$  and  $\Omega_{\text{calc}}$  of  $(\text{Al}_2\text{O}_3)_n^+$  ( $n = 2-7$ ). Collision cross sections derived from densities of  $\alpha$ - and  $\gamma$ -alumina are plotted by broken yellow and solid green line, respectively.

- 【参考文献】** [1] D. van Heijnsbergen et.al, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 2515-2519 (2003).  
 [2] Amol B. Rahane et.al, *J. Phys. Chem. C* **115**, 18111-18121 (2011).

## Ir酸化物クラスター負イオンのイオン移動度測定： 酸化の進行に伴う構造モチーフの転換

<sup>1</sup>東大院理, <sup>2</sup>東北大院理, <sup>3</sup>京大ESICB, <sup>4</sup>東北大高教機構  
○富原良平<sup>1</sup>, 永田利明<sup>2</sup>, Wu Jenna W. J.<sup>2</sup>, 小安喜一郎<sup>1,3</sup>, 中野元善<sup>2,4</sup>,  
大下慶次郎<sup>2</sup>, 美齊津文典<sup>2</sup>, 佃達哉<sup>1,3</sup>

## Ion Mobility Measurement on Iridium Oxide Cluster Anions: Transition of Structural Motif along with Oxidation

○Ryohei Tomihara<sup>1</sup>, Toshiaki Nagata<sup>2</sup>, Jenna W. J. Wu<sup>2</sup>, Kiichirou Koyasu<sup>1,3</sup>,  
Motoyoshi Nakano<sup>2,4</sup>, Keijiro Ohshimo<sup>2</sup>, Fuminori Misaizu<sup>2</sup>, Tatsuya Tsukuda<sup>1,3</sup>  
<sup>1</sup> Graduate School of Science, the University of Tokyo, Japan  
<sup>2</sup> Graduate School of Science, Tohoku University, Japan  
<sup>3</sup> ESICB, Kyoto University, Japan  
<sup>4</sup> Institute for Excellence in Higher Education, Tohoku University, Japan

**【Abstract】** In this study, we conducted ion mobility and mass spectrometry measurements combined with DFT calculation in order to gain insight into the structural evolution of iridium oxide clusters as a function of the numbers of Ir and O atom. Cluster anions  $\text{Ir}_n\text{O}_m^-$  ( $n = 4-8$ ,  $m = 0-15$ ) generated by laser vaporization were passed through a drift cell and detected by a mass spectrometer. Collision cross sections (CCSs) were determined from the arrival time in the cell. For  $n = 4-7$ , the CCS increased monotonically with  $m$ , except for  $\text{Ir}_7\text{O}_6^-$  which contained a more compact isomer. For  $n = 8$ , the CCS decreased abruptly between  $m = 10$  and 12, suggesting the transition from planar structures to three-dimensional more-compact structures.

**【序】** 金属クラスターの触媒作用は、大気暴露によって生成する酸化物によって大きな影響を受けることから[1]、酸化の程度やその構造を理解することは触媒機能を理解し制御する上で重要である。酸化されやすい Co, Ni, Fe などの汎用金属クラスターの酸化物の構造は、質量分析・赤外分光法・イオン移動度測定・理論計算などの手法によって精力的に調べられてきた。例えば Co 酸化物クラスターでは、タワー様構造など立体的な形状をとるのに対して[2]、Ir 酸化物クラスターでは、酸化の進行とともに立体構造から平面構造へと遷移することが理論的に示唆されている[3]。本研究では、イオン移動度質量分析法を用いて Ir 酸化物クラスター負イオン  $\text{Ir}_n\text{O}_m^-$  ( $n = 4-8$ ,  $m = 0-15$ )の衝突断面積を測定した。密度汎関数法(DFT)計算によって推定した構造の候補と比較することによって、クラスターの幾何構造について検討した。

**【方法 (実験・理論)】** 実験装置は、レーザー蒸発源・ドリフトセル・飛行時間型質量分析計で構成されている[4]。Ir ロッドに Nd:YAG パルスレーザーの第二高調波を集光し、酸素(0-5%)を混合した He(0.6 MPa)をキャリアガスとして用いて Ir 酸化物クラスター負イオン  $\text{Ir}_n\text{O}_m^-$ を生成した。生成したクラスターをパルス電場を用いて He (2.00 Torr, 150-180 K)で満たされたドリフトセル( $L = 100$  mm)に導入し、 $10 \text{ Vcm}^{-1}$ の静電場下でイオンがセル内を飛行する時間(到達時間)を計測することでイオン移動度を測定した。ドリフトセルを通過したイオンは、リフレクトロン式飛行時間型質量分析計

で検出した。一方で、 $\text{Ir}_n\text{O}_m^-$ の異性体の構造を DFT 計算で調べた。計算には Turbomole7.2 を用い、計算レベルを B3LYP/def-SV(P)として  $\text{Ir}_n\text{O}_m^-$ の構造最適化および NBO 電荷分布解析を行った。各クラスターのそれぞれの構造に対して投影近似法で衝突断面積(CCS)の理論値を計算し、実験により測定したイオン移動度から算出した CCS と比較することで、クラスターの構造について検討した。

**【結果・考察】** Fig. 1 にイオン移動度測定の結果から算出した  $\text{Ir}_n\text{O}_m^-$  ( $n = 4-8, m = 0-15$ )の CCS 値を示す。 $n = 4-6$ では、 $m$ もしくは $n$ の増加に伴い CCS が単調に増大する傾向が確認された。この傾向は、主に原子数増大による構造の拡大によるものと考えられ、既報の計算結果 [3]とも矛盾しない。一方、 $n = 7$ では  $\text{Ir}_7\text{O}_6^-$ において到達時間分布に 2 つのピークが観測された (Fig. 2(a))。1 つは  $m$  の増加に伴い単調に増加する系列であり、他方はよりコンパクトな構造異性体に相当するものと考えられる。また、 $n = 8$ では、 $m = 0-10$ までは CCS が単調に増加し、 $m = 11$ で CCS の小さい異性体が共存し、 $m = 12$ からは CCS が顕著に小さい構造の系列のみが観測された。この傾向は、 $m = 10$ から  $m = 12$ にかけて構造モチーフがよりコンパクトなものに転換していることを示している。DFT 計算によると、 $\text{Ir}_8\text{O}_{12}^-$ では立方体の各辺に酸素が挿入された対称性の高い立体型構造がエネルギー的に安定であることが示唆された。すなわちこの結果は、 $\text{Ir}_8\text{O}_{11}^-$ から  $\text{Ir}_8\text{O}_{12}^-$ において平面構造から立体構造へと遷移することで説明できる。興味深いことに、同様の傾向は  $n \geq 9$  の領域でも共通して観測されたため、Ir を 8 原子以上含むクラスターでは酸化の進行とともに 2 次元から 3 次元へと構造転換するものと考えられる。

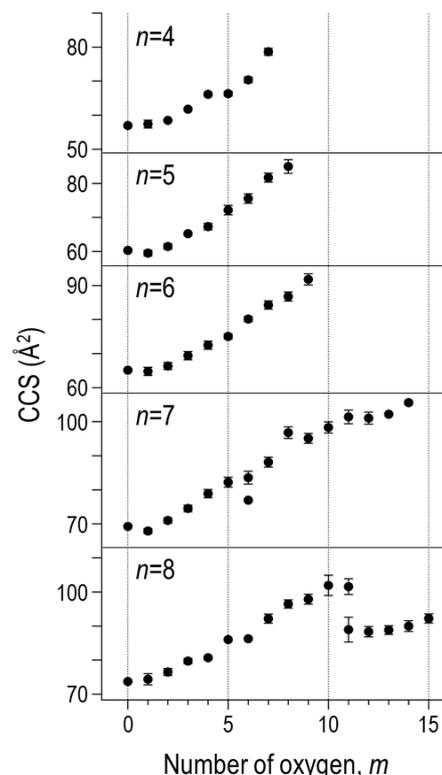


Fig. 1. Experimental CCS plot of  $\text{Ir}_n\text{O}_m^-$  ( $n = 4-8, m = 0-15$ ).

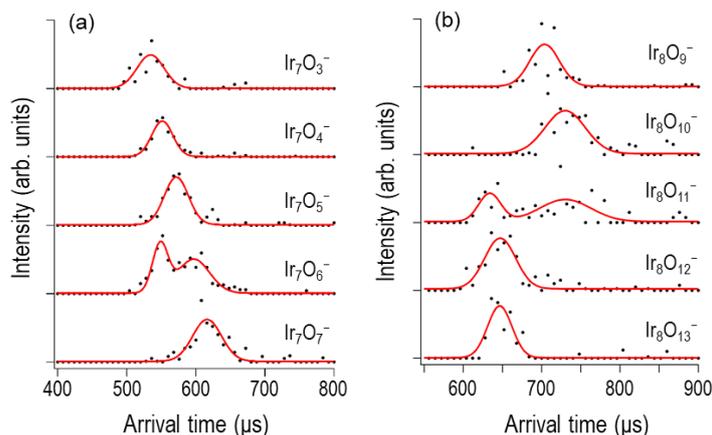


Fig. 2. Arrival time distribution plots of (a)  $\text{Ir}_7\text{O}_m^-$  and (b)  $\text{Ir}_8\text{O}_m^-$ .

### 【参考文献】

- [1] Sharif, M. J.; Maity, P.; Yamazoe, S.; Tsukuda, T. *Chem. Lett.* **2013**, 42, 1023.
- [2] (a) Yin, S.; Xue, W.; Ding, X.-L.; Wang, W.-G.; He, S.-G.; Ge, M.-F. *Int. J. Mass Spectrom.* **2009**, 281, 72. (b) Dijk, C. N. v.; Roy, D. R.; Fielicke, A.; Rasing, T.; Reber, A. C.; Khanna, S. N.; Kirilyuk, A. *Eur. Phys. J. D* **2014**, 68, 357. (c) Ota, K.; Koyasu, K.; Ohshimo, K.; Misaizu, F. *Chem. Phys. Lett.* **2013**, 588, 63.
- [3] Zhou, X.; Yang, J.; Li, C. *J. Phys. Chem. A* **2012**, 116, 9985.
- [4] (a) Misaizu, F.; Hori, N.; Tanaka, H.; Komatsu, K.; Furuya, A.; Ohno, K. *Eur. Phys. J. D* **2009**, 52, 59. (b) Misaizu, F.; Koyasu, K. *エアロゾル研究* **2013**, 28, 113.

## 水銀クラスター多価イオンの分裂

<sup>1</sup>日大理工  
○中村正人<sup>1</sup>

### Fragmentation of multiply charged ions of mercury clusters

Masato Nakamura  
*College of Science and Technology, Nihon University, Japan*

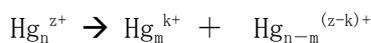
**【Abstract】** Fragmentation of doubly and triply charged mercury clusters is theoretically studied to analyze an experiment performed at Osaka University. According to the experiment, nearly symmetrical fragmentation is dominant decay process for the doubly charged clusters while strongly asymmetrical fragmentation is favorable in the fragmentation of triply charged clusters. The appearance size, the minimum size for a multiply charged cluster has been measured. To explain findings in the experiment, fragmentation barrier is calculated using a liquid drop model proposed by Echt et al. Fragment size distribution is well explained in terms of the barrier height calculated with the present model. It is found that the size corresponds where the fission barrier is equal to the monomer evaporation energy. Small mercury clusters behave as van der Waals clusters in the fragmentation process.

**【序】** 水銀などの2価金属は、単独の原子としては電子的に閉殻構造をとる一方、バルクでは金属的性質を示す。これらの原子の有限集合体は原子数が増加するとともに、ファンデルワールスクラスタから金属クラスターへと結合の性質が「転移」を起こすことが知られている[1]。

ここでは多価に帯電した水銀クラスターの分裂過程の実験の解析を通して、水銀クラスターの結合の性質を探ることとした。

#### 【方法 (実験・理論)】

多価に帯電した水銀クラスターの分裂過程



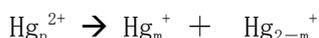
が大阪大学のグループによって観測されている[2]。実験では低速のキセノンイオンを水銀アマルガム表面に照射し、スパッタリングによって生成された水銀クラスター多価イオンの分裂過程を観測した。親イオンのサイズを指定したときの、分裂素片のサイズ分布が測定された。(Fig. 1の上図) その結果、親クラスターが2価イオンのときは対称に近い分裂が生じ、また3価イオンでは著しい非対称分裂が生じることがわかった。またいずれにおいても、クラスター多価イオンが安定に存在できる最小サイズ(出現サイズ)が測定されている。(Table 1参照)

これらの実験結果を理論的に説明することにより、水銀クラスターの結合状態を明らかにすることをめざした。ここでは Echt らによって提案されたファンデルワールスクラスタに対する液滴模型[3]を用いて、クラスター多価イオンが二つのクラスタ

一イオンに分裂する際の分裂障壁を計算した。液滴模型では、全エネルギーを表面エネルギーとクーロンエネルギーの和で書くことができる。クーロンエネルギーはクラスター内に電荷が一様に分布しているという仮定のもとに評価された。

### 【結果・考察】

図1は水銀クラスター2価イオンの分裂



において実験で得られた分裂片のサイズ(m)分布と(上)、計算で得られた分裂のエネルギー障壁(下)の関係を図示したものである。親イオンのサイズにもかかわらず、対称分裂において障壁が最も低くなり、実験で得られた生成物のサイズ分布を再現することができた。分裂片のサイズ分布は分裂障壁の値とよい対応関係が見られる。

クラスター多価イオンの出現サイズは、従来は分裂障壁が消失する値として得られているが、ここでは分裂障壁が蒸発エネルギーと等しくなる値として求めたところ、実験値(カッコ内)と近い値が得られた(Table I)。このことは実験で生成されたクラスターの温度が高く、分裂と蒸発が同時に生じていることを示している。

本研究の結果から、原子数が40個程度以下の水銀クラスターは金属的ではなく、むしろファンデルワールスクラスターとして、ふるまうことを示している。

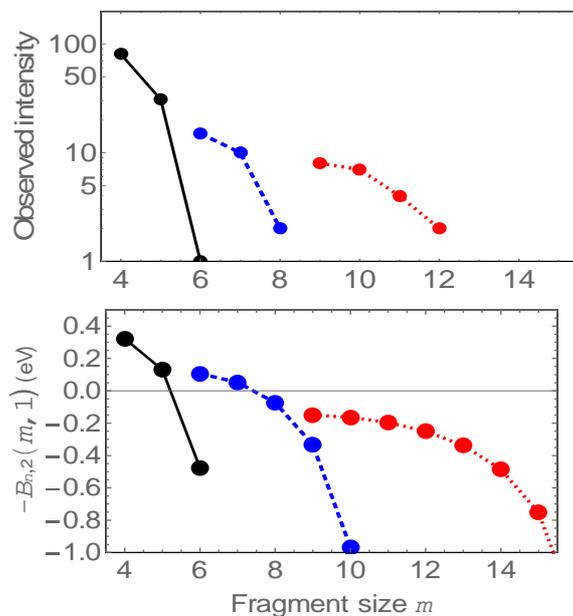
より詳細な分析は文献[4]を参照されたい。

**Table 1.** Appearance sizes of doubly and triply charged mercury clusters obtained by experiment and calculation.

Charge	Calculation [4]	Experiment [3]
2	22	20
3	4	46

### 【参考文献】

- [1] H. Haberland et al., *J. Chem. Soc. Faraday Transaction* 86, 2473 (1990),
- [2] Sato et al., *J. Mass. Spectrom. Jpn.* 51, 393 (2003)
- [3] O. Echt et al., *Phys. Rev. A* 38, 3236 (1988)
- [4] M. Nakamura and R. Tarento, *J. Chem. Phys.* 148, 084312 (2018)



**Fig. 1.** Fragment size distribution measured in the experiment (above) and calculated fission barrier as functions of fragment cluster size in the fission of doubly charged mercury clusters. Black, blue and red lines indicate for parent size  $n=11, 15$  and  $19$ , respectively

## ZSM-5 ゼオライト内部で生成する金属カチオンによるメタンの C-H 結合の活性挙動に関する QM/MM ONIOM 計算

(京工織大院<sup>1)</sup>) ○永久智<sup>1</sup>、湯村尚史<sup>1</sup>、若杉隆<sup>1</sup>

### QM/MM ONIOM calculations of methane activation on coinage metal-exchanged ZSM-5 zeolite

○Tomo NAGAHISA<sup>1</sup>, Takashi YUMURA<sup>1</sup>, Takashi WAKASUGI<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>Kyoto Institute of Technology, Japan

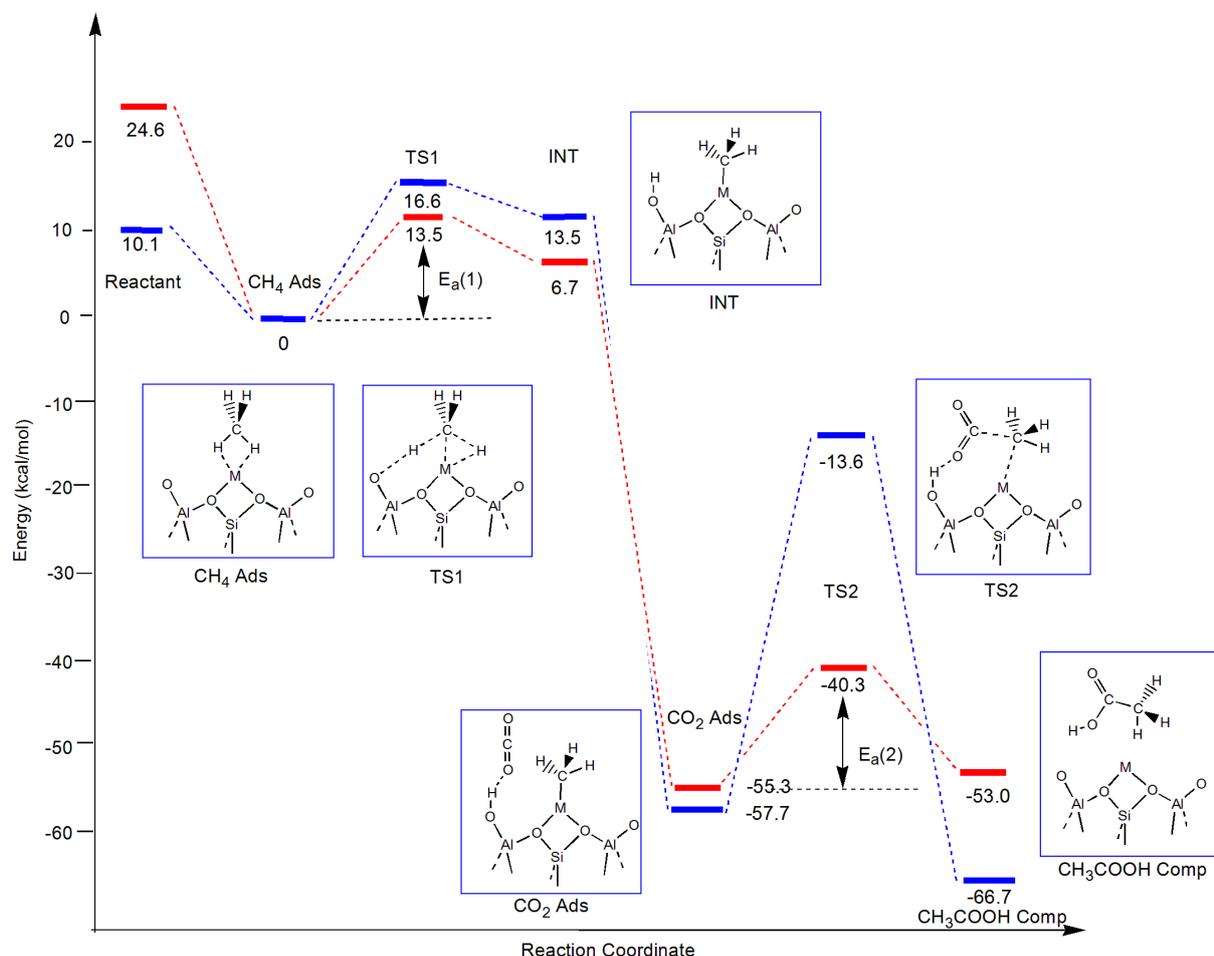
**【Abstract】** QM/MM ONIOM calculations were used to analyze the reaction mechanism for the methane activation by coinage-metal exchanged ZSM-5 zeolite, and further reaction with carbon dioxide to form acetic acid. Dual and single coinage-metal cations were considered inside ZSM-5 whose two silicon atoms are substituted for two aluminum atoms. ONIOM calculations found potential energy surfaces on the formation of acetic acid mediated by coinage-metal exchanged ZSM-5 zeolite. According to ONIOM calculations, dual copper cations inside ZSM-5 with two substituted Al atoms can exhibit high catalytic activity toward methane and further reaction with carbon dioxide to form acetic acid.

**【緒言】** 貨幣金属を担持した ZSM-5 ゼオライトは、その内部に金属カチオンを有するため、メタン C-H 結合を活性化することが知られている。このメタン活性化機能は、金属カチオンの種類や数、さらに、ゼオライト骨格に含まれるアルミニウム原子の配置に依存する [1]。さらに、貨幣金属担持ゼオライトのメタン活性化反応で生成する活性種を利用し、温室効果ガスである二酸化炭素を酢酸に変換する反応プロセスが報告されているものの、その反応性は乏しく [2] 問題点の一つになっている。この問題点を克服するために、本研究では貨幣金属担持 ZSM-5 ゼオライトによるメタンの活性化反応と生成する活性種と二酸化炭素との相互作用でどのように酢酸が生成するかを、密度汎関数法 (QM DFT) 計算と分子力場 (MM) 法を組み合わせた QM/MM ONIOM 計算で調べた。

**【方法 (実験・理論)】** 上述の研究目的を達成するため、ZSM-5 ゼオライトのナノ細孔を合理的に表現するモデルとして  $\text{Al}_2\text{Si}_{345}\text{O}_{616}\text{H}_{160}$  を構築した。このゼオライト内部に単核もしくは二核の貨幣金属を挿入し、貨幣金属担持 ZSM-5 ゼオライトモデル ( $\text{M}_x\text{-Al}_2\text{Si}_{345}\text{O}_{616}\text{H}_{160}$ ;  $\text{M}_x\text{-ZSM-5(Al}_2\text{)}$ ) を構築した。この  $\text{M}_x\text{-ZSM-5(Al}_2\text{)}$  モデルを用いてメタンの C-H 結合活性化および、その後の二酸化炭素との反応で生成する局所安定構造と遷移状態を求めた。QM 領域では M06L 汎関数を用いた密度汎関数法計算を、MM 領域では Universal Force Field を用いた。QM 領域の基底関数として貨幣金属には CEP-121 基底、その他の原子には 6-31G\*を用いた。

**【結果・考察】** 単核もしくは二核  $\text{Cu}_x\text{-ZSM-5(Al}_2\text{)}$  ゼオライトによる酢酸生成反応のエネルギープロファイルを Figure 1 に示す。この酢酸生成反応は、メタンの C-H が銅カチオンによって活性化する遷移状態 (TS1) を経由することで開始する。このメタンの活性化は、メタン炭素原子と銅カチオンとの間に相互作用が働くことで誘発され、その結果としてメチル基と銅カチオンとの間に共有結合が生成した中間体 (INT) に至る。この中間体では、一つの水素原子がゼオライト骨格に移りブレンステッド酸点を形成する。このブレンステッド酸点は二酸化炭素を水素結合により吸着する。実際、二酸化炭素とブレンステッド酸点との相互作用で生成する中間体 ( $\text{CO}_2$  Ads) は、

エネルギー的に安定化であることがわかる (Figure 1). その後, 二酸化炭素が折れ線構造に変形することによりメチル基との間に共有結合を生成する遷移状態 (TS2) を経て酢酸が生成する.



**Figure 1** Energy profiles for formation of acetic acid by the reaction between methane and carbon dioxide on Cu-ZSM-5(Al<sub>2</sub>) (blue) and Cu<sub>2</sub>-ZSM-5(Al<sub>2</sub>) (red).

このエネルギープロファイルから, メタン活性化の遷移状態 (TS1) の方が, 酢酸生成の遷移状態 (TS2) よりもエネルギー的に不利であることがわかる. つまり, メタン活性化がこの反応全体での律速段階であることを示唆している. さらに, TS1 および TS2 の活性化エネルギーを  $E_a(1)$  および  $E_a(2)$  とし, ゼオライトに担持された貨幣金属の反応性を比較した (Table 1). Table 1 より,  $E_a(1)$  値は二核金および二核銅を担持した ZSM-5(Al<sub>2</sub>) 最少となった. さらに, Cu<sub>2</sub>-ZSM-5(Al<sub>2</sub>) では最小の  $E_a(2)$  値を示すことが明らかとなった. 従って本研究により, 二核銅を担持した ZSM-5(Al<sub>2</sub>) は, メタン-二酸化炭素を酢酸に変換する有望な触媒であることが予測された.

**Table 1**  $E_a(1)$  and  $E_a(2)$  values in the reaction mediated by M<sub>x</sub>-ZSM-5(Al<sub>2</sub>) in kcal/mol

M <sub>x</sub>	Au <sub>1</sub>	Ag <sub>1</sub>	Cu <sub>1</sub>	Au <sub>2</sub>	Ag <sub>2</sub>	Cu <sub>2</sub>
$E_a(1)$	17.2	27.4	16.6	13.4	52.1	13.5
$E_a(2)$	47.7	24.1	44.1	80.0	43.6	150.

【参考文献】[1] (a) Yumura, T. et al., *Inorg. Chem.* **2008**, *48*, 508. (b) Itadani, A. et al., *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 10680. (c) Oda, A. et al., *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 19525.

[2] Brian D. et al. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 6719.

## ジベンゾクラウンエーテル-金属イオン錯体の 分子内エキシマー形成の研究

広島大院理

○久保麻友子, 安倍学, 江幡孝之, 井口佳哉

### Intramolecular Excimer Formation of Dibenzo-Crown Ether Complexes with Metal Ions

○Mayuko Kubo, Manabu Abe, Takayuki Ebata, Yoshiya Inokuchi  
*Department of Chemistry, Hiroshima University, Japan*

**【Abstract】** We measure fluorescence spectra of dibenzo-18-crown-6 (DB18C6) and dibenzo-24-crown-8 (DB24C8) in methanol at room temperature with and without KCl salt. For DB18C6, addition of KCl increases the fluorescence intensity and shifts the maximum position to the blue, but the spectral pattern is the same as that with no KCl. In contrast, the  $K^+$ •DB24C8 complex exhibits largely red-shifted fluorescence around 350 nm. This spectral feature is quite similar to that of excimers of benzene and benzene derivatives observed in condensed phase. Therefore, we conclude that the  $K^+$ •DB24C8 complex forms the intramolecular excimer after the UV excitation. In addition, the intramolecular excimer fluorescence is not strongly observed for other alkali metal ions. Hence, DB24C8 can form the intramolecular excimer only with  $K^+$  among alkali metal ions.

**【序】**我々はこれまでクラウンエーテル-金属イオン錯体について極低温気相分光により研究を行ってきた。クラウン環の大きさが異なる4種のジベンゾクラウンエーテル (DB3nCn, n=5~8) のカリウムイオン錯体 ( $K^+$ •DB3nCn) について極低温気相紫外スペクトルを測定したところ, ジベンゾ-24-クラウン-8 (DB24C8, Fig. 1) のカリウムイオン錯体 ( $K^+$ •DB24C8) のみ幅広い範囲でブロードな吸収を示した[1]。また, 量子化学計算により得られた4種の  $K^+$ •DB3nCn の最安定構造から,  $K^+$ •DB24C8 は他の3つの錯体と比べて2つのベンゼン環が近接していることがわかった (Fig. 2)。これらのことから  $K^+$ •DB24C8 は光励起後, DB24C8 内の2つのベンゼン環によって分子内エキシマーを形成していると考えられる。本研究では, 溶液中における DB18C6 および DB24C8 のアルカリ金属イオン錯体の蛍光スペクトルを測定し, 分子内エキシマー形成の有無について検証した。

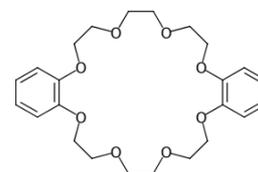


Fig. 1. DB24C8

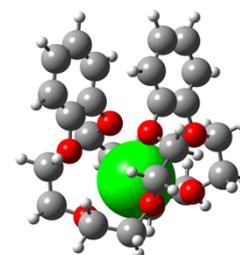


Fig. 2. The most stable structure of  $K^+$ •DB24C8

**【方法 (実験・理論)】** 蛍光スペクトルの測定には, DB24C8 のみの溶液および DB24C8 と MCl (M = Na, K, Rb, Cs) との混合溶液を用いた。溶媒にはメタノールを使用し, 溶液の濃度は DB24C8 および MCl がそれぞれ  $1 \times 10^{-5}$  M,  $1 \times 10^{-2}$  M となるよう調

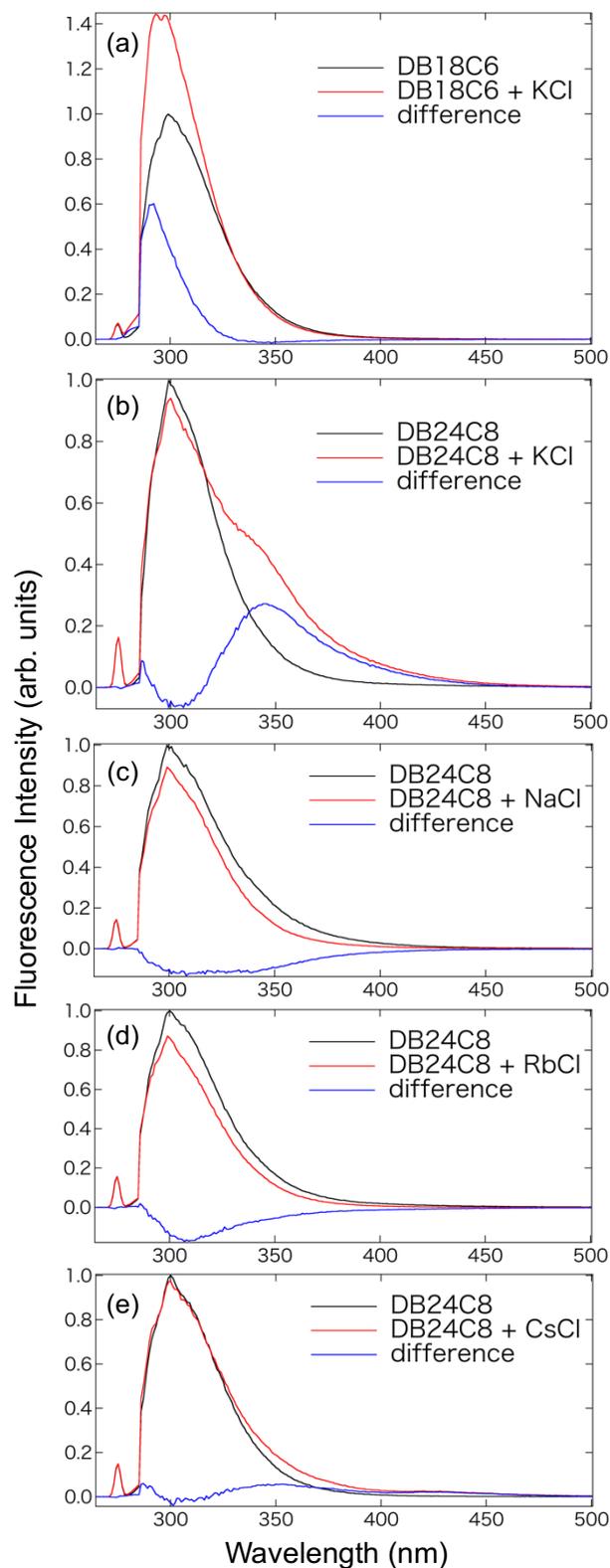
製した。測定は室温で行い、励起波長は 275 nm とした。比較のため、DB18C6 についても同様に測定を行った。

**【結果・考察】** Fig. 3 (a, b) に DB18C6, DB24C8 のみの溶液および KCl との混合溶液についての蛍光スペクトルを示す。また KCl を加えた溶液と加えていない溶液のスペクトルの差を青線で示した。DB18C6 では、KCl を加えると蛍光強度が増大するとともに、ピークがやや短波長側にシフトしているが、スペクトルの形状に大きな変化は見られない。一方 DB24C8 では、KCl を加えると 350 nm 付近に DB24C8 のみの場合には見られない大きく長波長シフトした蛍光を発していることがわかる。これはベンゼンおよびベンゼンのアルキル誘導体のエキシマーのスペクトルと非常に類似している[2]。このことから、 $K^+ \cdot DB24C8$  は分子内エキシマーを形成すると考えられる。

また、Fig. 3 (c~e) に DB24C8 のみの溶液および MCl (M = Na, Rb, Cs) との混合溶液についての蛍光スペクトルを示す。(a, b) と同様に測定を行ったが、どのアルカリ金属イオンの場合も DB24C8 と KCl の混合溶液で見られたような長波長シフトした蛍光は観測されなかった。これらのことから、DB24C8 はアルカリ金属イオンのうちカリウムイオンを包接したときのみ、分子内エキシマーを形成すると考えられる。このようなエキシマー蛍光を利用した金属イオンの検出システムはすでいくつか報告されているが[3]、この DB24C8 を用いることで、溶液中でのより簡便で選択性の高いカリウムイオンの検出が可能になると期待される[1]。

#### 【参考文献】

- [1] M. Kida *et al.* *ChemPhysChem* **19**, 1331 (2018).
- [2] F. Hirayama *et al.* *J. Chem. Phys.* **51**, 1939 (1969).
- [3] A. Yamauchi *et al.* *Anal. Chem.* **72**, 5841 (2000).



**Fig. 3.** Fluorescence spectra of DB18C6 and DB24C8 with and without MCl

## 逆相高速液体クロマトグラフィーによる チオラート保護合金クラスターの精密合成技術の開発及び物性評価

東理大院理

○橋本彩加, 渡邊誠一郎, 新堀佳紀, 藏重亘, 根岸雄一

### The Development of Technique for Precise Synthesis and Physical Properties Evaluation of Thiolate-Protected Alloy Cluster by Using High-Performance Liquid Chromatography

○Sayaka Hashimoto<sup>1</sup>, Seiichiro Watanabe<sup>1</sup>, Yoshiki Niihori<sup>1</sup>, Wataru Kurashige<sup>1</sup>, Yuichi Negishi<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Graduate school of Science, Tokyo University of Science, Japan

**【Abstract】** In this work, we have succeeded in the precise separation of alloy clusters protected by thiolates ( $\text{Au}_{38-n}\text{Ag}_n(\text{SC}_4\text{H}_9)_{24}$ ) according to the number of the doping metal atom by reversed-phase high-performance liquid chromatography. In addition, we have succeeded in tracking the isomerization of  $\text{Au}_{38-n}\text{Ag}_n(\text{SC}_4\text{H}_9)_{24}$ . The result obtained by this experiment revealed that isomer distribution changes depending on synthesis procedure (*i.e.* co-reduction method and metal exchange reaction). Furthermore, this study revealed that  $\text{Au}_{38-n}\text{Ag}_n(\text{SC}_4\text{H}_9)_{24}$  synthesized by metal exchange reaction has metastable isomers and their isomers transform to those obtained by co-reduction method by leaving in toluene.

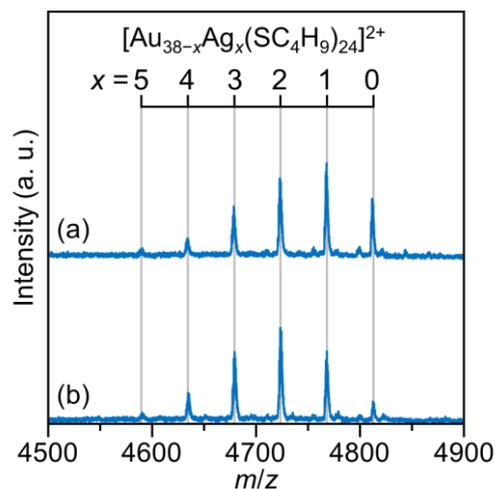
**【序】** チオラート保護金クラスター ( $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ ) は、バルク金では見られないサイズ特異的な物理的、化学的性質を示す。こうした  $\text{Au}_n(\text{SR})_m$  に異原子をドーピングすると、その性質を変化させることも可能である。例えば Ag 原子のドーピングは、クラスターの電子構造を連続的に変化させ、それに伴い、発光波長なども変化させる<sup>[1]</sup>。しかしながら、Ag 原子のドーピングされた合金クラスターは一般に、ドーピング数に分布を持ち合成される<sup>[1]</sup>。従って、これらの合金クラスターにおける Ag ドーピング効果を真の意味で理解するためには、クラスターを Ag ドーピング数毎に、精密に分離する技術が不可欠である。また、例え同じドーピング数でも、ドーピング位置が異なれば(位置異性体)、クラスターの性質は変化すると期待される<sup>[2]</sup>。そうした中、本研究では、逆相高速液体クロマトグラフィー(RP-HPLC)<sup>[3,4]</sup>の駆使により、AuAg 合金クラスターを、Ag 原子のドーピング数毎、さらに位置異性体毎に、高分解能で分離する方法の確立に成功した。また、こうした方法を利用することで、AuAg 合金クラスターの位置異性体分布は、合成方法に依存して変化することも明らかにした。

**【実験方法】** 試料には、ブタンチオラート( $\text{SC}_4\text{H}_9$ )保護  $\text{Au}_{38-n}\text{Ag}_n(\text{SC}_4\text{H}_9)_{24}$  を用いた。クラスター合成では、(i)  $\text{Au}_{38}(\text{SC}_4\text{H}_9)_{24}$  に Ag- $\text{SC}_4\text{H}_9$  錯体を加えることで、Au 原子と Ag 原子を交換する方法(金属交換反応)と、(ii) ブタンチオール存在下で Au イオンと Ag イオンを同時に還元する方法(同時還元法)の 2 つを用いた。得られた  $\text{Au}_{38-n}\text{Ag}_n(\text{SC}_4\text{H}_9)_{24}$  の混合物を、Core-Shell 型カラムを用いた RP-HPLC により分離した。その際、移動相はグラジエントプログラムにより制御した。得られたクロマトグラムの各ピークを、紫外可視吸収分光及びエレクトロスプレーイオン化(ESI)質量分析により評価した。また、金属交換反応で得られた  $\text{Au}_{38-n}\text{Ag}_n(\text{SC}_4\text{H}_9)_{24}$  をトルエン中で 6 日間放置することで、異性化反応を進行させた。

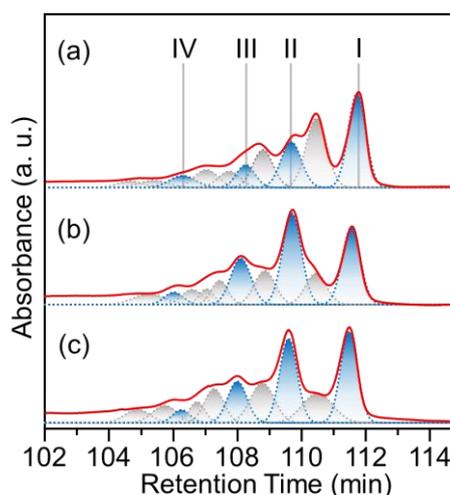
**【結果・考察】**Fig. 1(a)(b)にそれぞれ、金属交換反応及び同時還元法にて調製した試料の質量スペクトルを示す。スペクトル中には  $\text{Au}_{38-n}\text{Ag}_n(\text{SC}_4\text{H}_9)_{24}$  に帰属される複数のピークが観測された。このことはどちらの合成法で調製した試料においても、Ag 原子のドーピング数に分布をもった  $\text{Au}_{38-n}\text{Ag}_n(\text{SC}_4\text{H}_9)_{24}$  が調製されたことを示している。Fig. 2(a)には、金属交換反応により調製した試料のクロマトグラムを示す。クロマトグラム中には複数の明瞭なピークが観測された。ピークI~IVの質量分析より、これらのピークには、Ag 原子数の異なる、ほぼ単一の化学組成のクラスターが含まれていることが分かった (Fig. 3)。このことは、本手法により、 $\text{Au}_{38-n}\text{Ag}_n(\text{SC}_4\text{H}_9)_{24}$  混合物が Ag 原子のドーピング数毎に、高分解能で分離されたことを示している。また本実験では、どちらの方法でも、ほぼ類似した化学組成分布をもつ  $\text{Au}_{38-n}\text{Ag}_n(\text{SC}_4\text{H}_9)_{24}$  を合成したにも関わらず (Fig. 1)、クロマトグラムの形状は合成法に依存して大きく異なっていた (Fig. 2(a)(b))。このことは、 $\text{Au}_{38-n}\text{Ag}_n(\text{SC}_4\text{H}_9)_{24}$  の位置異性体分布は、合成方法に依存して変化することを示している。金属交換反応にて調製された  $\text{Au}_{38-n}\text{Ag}_n(\text{SC}_4\text{H}_9)_{24}$  を、トルエン溶液中にて放置したところ、クロマトグラムの形状は徐々に変化し、6 日後には、同時還元法により調製された  $\text{Au}_{38-n}\text{Ag}_n(\text{SC}_4\text{H}_9)_{24}$  のそれと酷似したものとなった (Fig. 2(b)(c))。同時還元法は、金属交換反応に比べて安定なクラスターが生成し易い合成方法である。今回得られた結果は、金属交換反応では準安定種が生成し、それらは溶液中にて放置されると、同時還元法により調製されるような、安定な異性体へと変化することを示している。以上のように、本研究では、合金クラスターの精密分離に成功するとともに、そうした分離法を駆使することで、合金クラスターの異性化反応の追跡に成功した。

### 【参考文献】

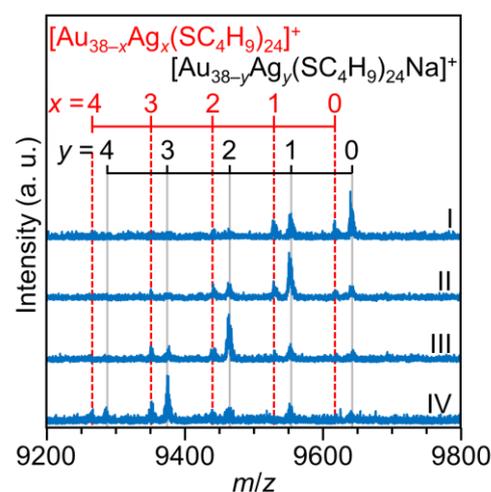
[1] Y. Negishi *et al.*, *Chem. Commn.*, **46**, 4713 (2010). [2] W. Kurashige, Y. Negishi *et al.*, *Coord. Chem. Rev.*, **320-321**, 238 (2016). [3] Y. Niihori, Y. Negishi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 4946 (2010). [4] Y. Negishi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 1206 (2015).



**Fig. 1.** ESI mass spectra of  $\text{Au}_{38-n}\text{Ag}_n(\text{SC}_4\text{H}_9)_{24}$  synthesized by (a) metal exchange reaction and (b) co-reduction method.



**Fig. 2.** Chromatograms of  $\text{Au}_{38-n}\text{Ag}_n(\text{SC}_4\text{H}_9)_{24}$  synthesized by (a) metal exchange reaction, (b) co-reduction method, (c) Chromatogram of sample obtained by leaving (a) in toluene.



**Fig. 3.** ESI mass spectra of each peak in chromatogram.

## 電子スピン共鳴によるSrドーピングNaTaO<sub>3</sub>光触媒の電子励起状態の研究

神戸大院理

○佐藤孝賢, 小堀康博, 大西洋

### Electron spin resonance study on excited states of Sr-doped NaTaO<sub>3</sub> photocatalysts

○Takamasa Sato, Yasuhiro Kobori, Hiroshi Onishi  
Department of Chemistry, Kobe University, Japan

**【Abstract】** Electronic excited states in NaTaO<sub>3</sub> photocatalysts doped with Sr<sup>2+</sup> have been studied using time-resolved electron spin resonance spectroscopy. A pair of signals, microwave absorption and emission appeared by 266-nm light pulse irradiation at 77 K. The shape of these spectra means that electrons and holes generated by irradiation of the excitation light are separated. The narrow absorption peaks suggest the mobility of the excited electrons in the NaTaO<sub>3</sub> lattice at 77 K. The observed time-resolved spectra were analyzed using stochastic Liouville equations to evaluate the mobility of the unpaired electrons.

**【序】** 水素は化石燃料に代わる新たなエネルギーとして用いられている。しかし水素は工業的に天然ガスから取り出されているため、生成量が天然ガスの埋蔵量に依存し、生成の過程でCO<sub>2</sub>などの有害な物質を発生させるなどの問題が残っている。これを解決する物質として水分解光触媒が注目されている。なぜなら水分解光触媒は半永久的にクリーンな方法で水から水素を生成するためである。したがって水分解光触媒は水素社会を形成するための重要な役割を担うと考えられている。

加藤ら[1]はLa<sup>3+</sup>を数mol%ドーピング（少量添加）し、微量の助触媒を表面につけたNaTaO<sub>3</sub>に紫外光を照射すると、高い量子効率（50%超）で水分解することを報告した。このとき金属元素のドーピングと助触媒は水分解活性を飛躍的に向上させたが、そのメカニズムは解明されていない。

本研究では金属元素のドーピングに注目し、La<sup>3+</sup>に匹敵する水分解効率をもたらすSr<sup>2+</sup>をNaTaO<sub>3</sub>にドーピングして、光照射によって生じる励起電子や正孔を電子スピン共鳴（ESR）で時間分解観測する。励起電子と正孔が分離した後の空間構造などの情報を得て、高効率光触媒の鍵となる電子励起状態の研究を進める。

**【方法 (実験・理論)】** Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SrCO<sub>3</sub> をモル比で Na:Ta:Sr=1.05:1:0.05 となるように量り取り、乳鉢で30分間混ぜた。アルミナるつぼに入れて900℃で1時間加熱した後、1150℃で10時間加熱して、Sr<sup>2+</sup>をドーピングしたNaTaO<sub>3</sub>を合成した。次にNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を乳鉢で30分混ぜ、アルミナるつぼに入れて1100℃で3時間加熱し、ドーピングしていないNaTaO<sub>3</sub>を合成した。合成した光触媒の組成と構造を蛍光エッ

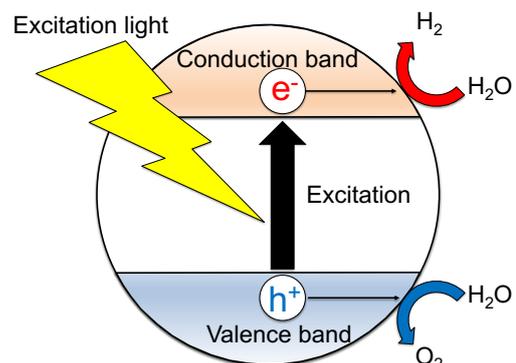
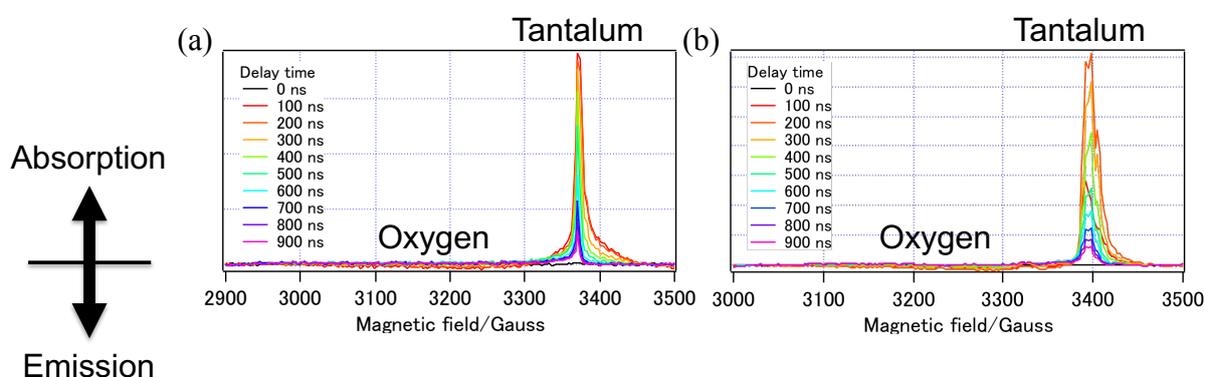


Figure 1: Water splitting photocatalyst.

クス線とエックス線回折で確認した. この光触媒を石英ガラス製試料管に真空封入し, 77 K に冷却して波長 266 nm のパルスレーザー光を照射しながら時間分解 ESR スペクトルを測定した.

**【結果・考察】** パルスレーザー光を照射 (0 ns と定義) すると Sr ドーピングの有無に関わらず, 高磁場側にマイクロ波の吸収信号 (A 信号) が, 低磁場側にマイクロ波の放出信号 (E 信号) が遅延時間に依存して現れた (Fig. 2). 全体として E/A パターンを示す spin 分極は, 生成したラジカル対の一重項-三重項変換で生じるラジカル対機構で説明することができる. このことから, 光照射により生成した電子-正孔対は拡散運動を伴った解離を起こしていると考えられる. また, A 信号と E 信号の  $g$  因子を Laguta ら[2, 3]が得た  $\text{KTaO}_3$  単結晶の  $g$  因子と比較すると, A 信号は Ta に存在する励起電子が与える信号であり, E 信号は酸素中心に不対電子密度を持った正孔に起因するラジカル種と同定される.



**Figure 2:** Time resolved electron spin resonance spectra of (a) Sr-doped  $\text{NaTaO}_3$ , (b) Undoped  $\text{NaTaO}_3$ . The temperature was 77 K. The wavenumber, frequency of the excitation light were 266 nm, 10 Hz. The intensity of the excitation light was (a) 0.57 mJ/pulse, (b) 1.0 mJ/pulse.

Fig. 2 に示される A 信号は  $^{181}\text{Ta}$  (天然存在比 100%) の核スピン+7/2 に起因する超微細分裂が認められず, その半値全幅は(a)9 Gauss, (b)20 Gauss である. Laguta ら[3]が得た 4.5 K における  $\text{KTaO}_3$  単結晶の  $g$  因子を元に,  $\text{KTaO}_3$  微粒子の Ta が与える ESR 信号を計算すると, その半値全幅は約 500 Gauss であった. この結果と比較すると, 本実験で得られた A 信号は半値全幅が小さい. これは光励起された不対電子が  $\text{NaTaO}_3$  結晶格子中を熱運動することで ESR 信号が平均化されたためと推測される. ポスター発表では, 密度行列演算子を用いた確率 Liouville 方程式にもとづいて, 測定したスペクトルを再現するフィッティングをおこなって不対電子の運動性について検討した結果も報告したい.

#### 【参考文献】

- [1] H. Kato, K. Asakura, A. Kudo. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 3082 (2003)
- [2] V. V. Laguta, M. D. Glinchuk, I. P. Bykov, J. Rosa, L. Jastrabik, R. S. Klein, G. E. Kugel, *Physical Review B*, **52**, 7102 (1995)
- [3] V. V. Laguta, M. I. Zaritskii, M. D. Glinchuk, I. P. Bykov, *Physical Review B*, **58**, 156 (1998)

## 小型エンドキャプトラップの製作と微小液滴が示す 励起光共鳴に起因した蛍光増強効果の観測

阪市大院理

○佐野元哉, ハッ橋知幸, 迫田憲治

### Construction of a small endcap trap and observation of fluorescence enhancement effect caused by excitation light resonance on a microdroplet

○Motoya Sano, Tomoyuki Yatsuhashi, Kenji Sakota

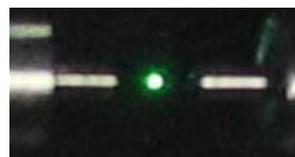
*Division of Molecular Material Science, Osaka City University, Japan*

**【Abstract】** Single-molecule spectroscopy using a confocal laser scanning microscope is a powerful technique for directly observing the behavior of individual molecules.<sup>[1]</sup> However, observing a specific molecule in solution for a long time is generally difficult because the molecules in the solution get out of an observation area in a short time due to Brownian motion. A single levitated microdroplet in the air is a superior platform of observing a specific molecule in solution for a long time because the molecule is confined in the microdroplet. Recently, we constructed a small endcap trap, which was originally developed by Schrama for laser cooling,<sup>[2]</sup> in order to improve the detection efficiency of photons. The emission spectra from dye molecules in the single microdroplet levitated by using the endcap trap have a sufficient S/N ratio with low excitation light intensity. In this study, we measured the time evolution of the emission spectra in the same single microdroplet for a long time.

**【序】** 共焦点レーザー顕微鏡を用いた単一分子分光は、個々の分子の振る舞いを直接観察することができる強力な手段である[1]。しかしながら、溶液中の分子はブラウン運動によって短時間のうちに観測領域から逃げ出すため、溶液中で1分子のみを長時間にわたり観察し続けることは一般的に困難である。我々は、溶質分子を1分子だけ含む単一微小液滴を安定に空間捕捉できれば、長時間にわたり溶液環境で一分子計測を行うことができる、という考えに基づき、その実現を目指して研究を進めている。最近、当研究室では Schrama らによって原子イオンのレーザー冷却用に開発された小型エンドキャプトラップを製作した[2]。シンプルな構造を有する小型エンドキャプトラップは、対物レンズと液滴の間に障壁物が存在しないので、光捕集の立体角を大きくすることができる。よって、これを用いれば発光スペクトルの高感度観測が可能になる。本研究では、小型エンドキャプトラップを用いて単一微小液滴を空間捕捉し、励起光強度を十分弱くした実験条件で、同一の単一微小液滴からの発光スペクトルを長時間観測した。

**【方法】** エレクトロスプレー法を用いて生成した Rhodamine B (RhB) を含む微小液滴 (RhB の濃度は  $10^{-5}$  M, 溶媒はメタノール/グリセリン混合溶媒) を小型エンドキャプトラップによって空間捕捉した (Fig. 1)。捕捉された単一微小液滴にピコ秒パルスレーザーを照射し、作動距離が 2 mm の対物レンズ (NA 0.8) を用いて液滴からの発光を捕集した。これを冷却 CCD 検出器付き分光器に集光することで微小液滴に含まれる RhB からの発光スペクトルを測定した。

**【結果・考察】** 小型エンドキャプトラップは直径が 0.7 mm のステンレスワイヤー



**Fig. 1.** A single levitated microdroplet in the air using the small endcap trap.

と外径が 3.18 mm, 肉厚が 0.7 mm のステンレスチューブで構成されている。ステンレスワイヤーとステンレスチューブは PTFE チューブで絶縁されている。ステンレスワイヤーに方形波もしくは正弦波を印加することで、向かい合うステンレスワイヤーの間にトラップポテンシャルを形成した。

単一微小液滴に溶存した RhB からの発光スペクトルには鋭い発光線が観測される。これは、微小液滴の気液界面近傍で RhB からの蛍光が全反射を起こし、共振するためである (Whispering gallery mode)。Mie の散乱理論を用いると、各発光線を帰属でき、微小液滴の直径を精密に決定することが可能である。

RhB を含む液滴の発光スペクトルを 3 秒間隔で連続測定した。Fig. 2 は、1 回目の測定を時間ゼロと定義し、測定の時間経過に対して各時間に観測された発光スペクトルの積分強度をプロットしたものである。Fig. 2 を見ると、3 つの時間領域において発光強度が著しく増大していることが分かる。点線で囲んだ部分の発光スペクトルの時間変化を Fig. 3 に示す。最初は弱い発光を示しているが、時間経過とともに発光強度が著しく増加し、その後、減少していることが分かる。測定した 375 本のスペクトルを解析し、各測定時間における液滴の直径を決定した (Fig. 4)。Fig. 4 から、時間経過とともに溶媒が蒸発していき、液滴が小さくなっていることが分かる。Fig. 4 では「測定時間」と「液滴の直径」が 1:1 に対応しているため、これを利用すれば、Fig. 2 の横軸を測定時間から液滴の直径に変換できる。つまり、液滴中の RhB からの発光は、液滴の直径が特定の大きさ (の近傍) で特異的に増大していることが分かる。

Mie 理論では、液滴の直径と共振波長を結びつける量としてサイズパラメータ ( $x$ ) が用いられており、 $x = 2\pi r / \lambda$  で表すことができる。ここで、 $2\pi r$  は液滴の外周、 $\lambda$  は共振波長である。液滴の共振波長を励起光の波長である 530.2 nm と仮定し、Fig. 2 の横軸を「サイズパラメータ」に変換したプロットを Fig. 5 に示す。また Mie 理論を用いると、液滴の共振モードがどのサイズパラメータで現れるかを理論的に予測できる。Fig. 5 に Mie 理論による予測を棒グラフとして示した。Fig. 5 を見ると、発光強度が増大しているサイズパラメータと Mie 理論が予測する共振モードのサイズパラメータが極めてよく一致していることが分かる。これは、サイズパラメータを算出するときに置いた作業仮設である「液滴の共振波長を励起光の波長と仮定する」ことが正しかったこと、つまり、励起光が液滴の共振モードと共鳴していることを意味する。液滴の直径は溶媒が蒸発することで連続的に変化するが、ある特定の直径になったときに励起光が液滴の共振モードと共鳴する (閉じ込められる) ことで液滴内部の実効的な励起光強度が増大する。これが原因で液滴からの発光強度が著しく増大したと考えられる。

【参考文献】 [1] Moerner and Fromm, *Rev. Sci. Instrum.*, **74**, 3597-3619 (2003)., [2] Schrama *et al.*, *Opt. Commun.*, **101**, 32-36 (1993).

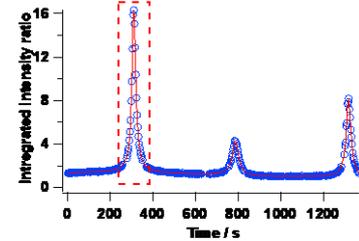


Fig. 2. Time evolution of the integrated emission intensity of a single microdroplet.

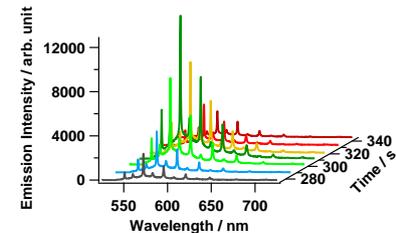


Fig. 3. Time evolution of the emission spectra in the red dotted region of Fig. 2.

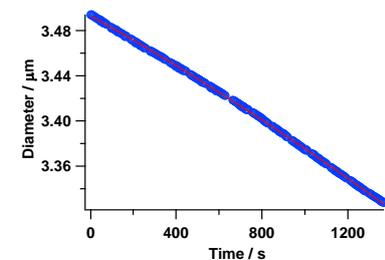


Fig. 4. Time evolution of the diameter of the single microdroplet.

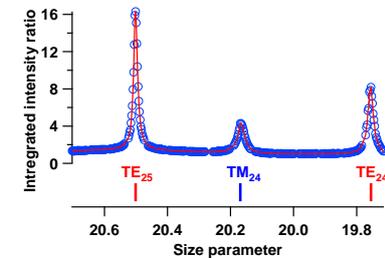


Fig. 5. The integrated emission intensity of a single microdroplet as a function of size parameter, and theoretical size parameters in which resonance modes appear.

## 分子吸着コバルトクラスターイオンのヘリウムクラスターへの挿入 — クラスター触媒の分光測定へ向けて

<sup>1</sup>コンボン研, <sup>2</sup>豊田工大

○尾高英穂<sup>1</sup>, 市橋正彦<sup>2</sup>

### Insertion of Co cluster ions with adsorbate molecules into He clusters - for the spectroscopic measurements of cluster catalysts

○Hideho Odaka<sup>1</sup>, Masahiko Ichihashi<sup>2</sup>

<sup>1</sup> East Tokyo Laboratory, Genesis Research Institute, Inc., Japan

<sup>2</sup> Cluster Research Laboratory, Toyota Technological Institute, Japan

**【Abstract】** Spectroscopic measurements of cryogenically cooled metal clusters with adsorbate molecules are very powerful to understand the electronic and geometric structures of the clusters with attached molecules. We are developing a technique using  $\text{He}_N$  to cool down the clusters, and this time we have a plan to apply this method for  $\text{Co}_m^+(\text{NO})_x$ . To this purpose, cobalt cluster ions ( $\text{Co}_m^+$ ,  $m = 3 - 5$ ) were allowed to react with NO. As the results of the multiple collisions, sequential adsorption of NO ( $\text{Co}_m^+(\text{NO})_x$ ,  $x = 1 - 3$ ), and NO adsorption with Co atom release ( $\text{Co}_{m-1}^+\text{NO}$ ) were observed. Mass-selected product ion  $\text{Co}_3^+\text{NO}$  was allowed to collide with helium cluster  $\text{He}_N$  and cluster complex ( $\text{Co}_3^+\text{NOHe}_n$ ) was detected.

**【序】** 金属クラスター上で起こる化学反応機構を明らかにするためには、分光測定が非常に有力な手法である。特に気相中では、極低温に冷却した分子吸着クラスターを用いることで、分子吸着クラスターの電子構造や幾何構造に関する詳細な知見を得ることができる。この一つとして、分子吸着クラスターをヘリウムクラスターへ取り込ませる手法が考えられる。我々は最近、一酸化窒素を吸着させたコバルトクラスターイオン  $\text{Co}_m^+(\text{NO})_x$  を生成し、それをヘリウムクラスター  $\text{He}_N$  に取り込ませることに成功した。ここではこの結果に関して報告する。

**【実験】** 実験装置の概要を Fig. 1 に示す。コバルトクラスターイオンはレーザー蒸発法により生成し、ヘリウム気体を満たした気体室を通して並進エネルギーの分布を狭めた。続く四重極質量選別器(QMS)でコバルトクラスターイオンのサイズを選別した後、一酸化窒素気体を満たした気体室を通した。反応生成物を 2 つめの QMS で選別した後に、四重極イオンペンダー(QDEF)を用いて八極子イオンガイド(OPIG、衝突領域)に導いた。一方、ヘリウムクラスターは 16 K に冷却した極低温パルスバルブからヘリウ

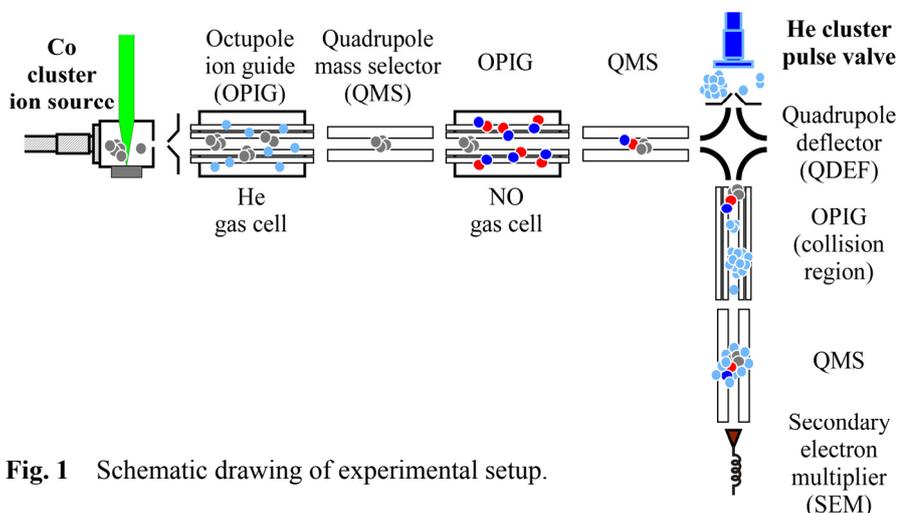
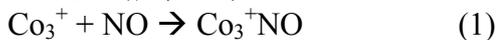


Fig. 1 Schematic drawing of experimental setup.

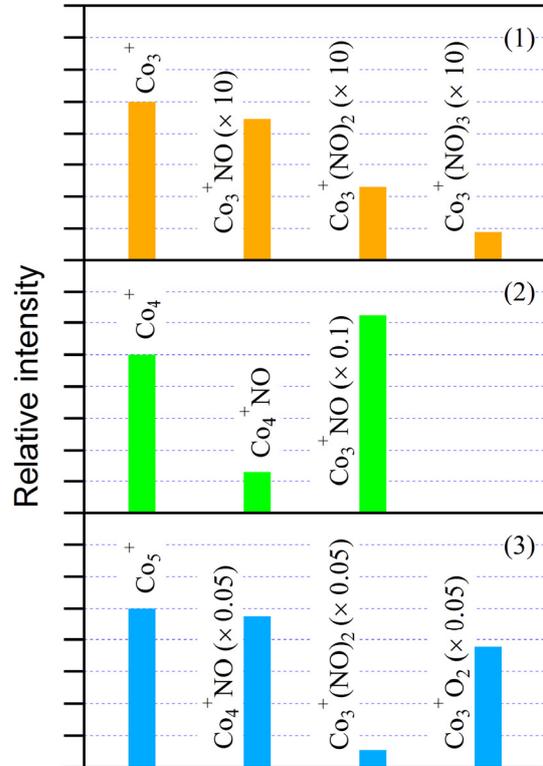
ム気体(純度 99.99995%以上)を押し圧 4 bar、パルス幅 35  $\mu\text{s}$  で噴出させることで生成した。このヘリウムクラスターのビームをスキマーにより切り出した後、衝突領域へ導入した。2つのビームの相対速度は衝突領域の OPIG 直流バイアス電位により制御した。合流衝突により生成したクラスター複合体を3つめの QMS を用いて質量分析し、二次電子増倍管(SEM)を用いて検出した。

**【結果・考察】** コバルトクラスターイオン、 $\text{Co}_m^+$  ( $m=3-5$ )、を約  $10^{-3}$  Torr の一酸化窒素を満たした気体室を通して得られた主な反応生成物の相対強度を Fig. 2 に示す。 $\text{Co}_3^+$ からは主に、NO が逐次吸着した  $\text{Co}_3^+(\text{NO})_x$  ( $x=1-3$ ) が生成した。 $\text{Co}_4^+$ からは NO の吸着に伴ってコバルト原子を放出した  $\text{Co}_3^+\text{NO}$ 、および NO が単純吸着した  $\text{Co}_4^+\text{NO}$  が主に生成した。 $\text{Co}_5^+$  の場合では NO の逐次吸着と共にコバルト原子の解離を伴った  $\text{Co}_4^+\text{NO}$ 、 $\text{Co}_3^+(\text{NO})_2$ 、 $\text{Co}_3^+\text{O}_2$  が主生成物だった。 $\text{Co}_3^+$ 、 $\text{Co}_4^+$ 、 $\text{Co}_5^+$  から得られた反応生成物が全イオン強度に占める割合は、それぞれ 0.20、0.93、0.97 であった。これは 1 回衝突の条件で得られた反応断面積の傾向をよく再現している。多数回衝突の結果、特に  $\text{Co}_3^+$ 、 $\text{Co}_4^+$  において、1 回衝突条件ではみられなかった NO が逐次吸着した生成物が得られている。これは NO 吸着に伴って増加した内部エネルギーを、分子との複数回衝突によって緩和したことにより生成物の寿命が増大したためと考えられる。これらの結果の中で

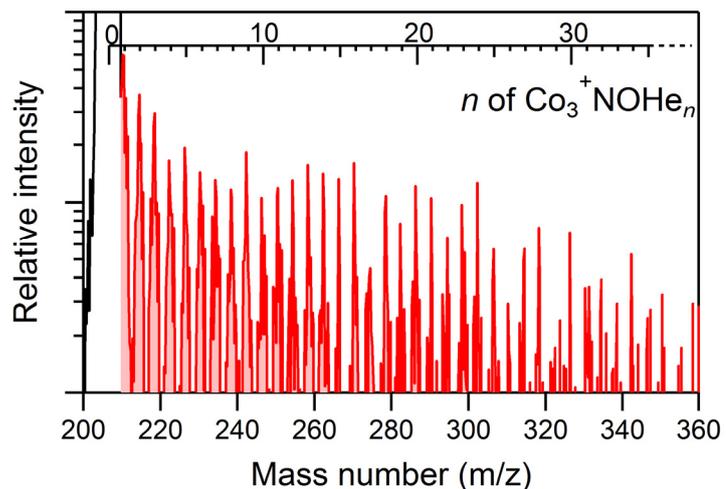


の反応式で表されるように、異なった経路で同じ生成物が得られている。生成経路の違いによる分子の吸着状態の差異が光解離スペクトルに現れる可能性があるため、これらは分光測定における比較対象として興味深い。

今回は信号強度が最も高い  $\text{Co}_4^+$  から生成した  $\text{Co}_3^+\text{NO}$  をヘリウムクラスター  $\text{He}_n$  と衝突させた。結果として得られたクラスター複合体  $\text{Co}_3^+\text{NOHe}_n$  の質量スペクトルを Fig. 3 に示す。少なくとも 30 個程度のヘリウム原子付加が確認された。今後、得られたクラスター複合体を用いて赤外光解離測定を試みると共に、他の反応生成物のクラスター複合体を得られるようにする。



**Fig. 2** Relative intensity of dominant products of (1)  $\text{Co}_3^+ + \text{NO}$ , (2)  $\text{Co}_4^+ + \text{NO}$ , (3)  $\text{Co}_5^+ + \text{NO}$ .



**Fig. 3** Mass spectrum of  $\text{Co}_3^+\text{NOHe}_n$ .

## タンデム型静電トラップ装置を用いた単一触媒微粒子の迅速評価

<sup>1</sup>学習院大院・自然科学, <sup>2</sup>学習院大・理

○城野 杏菜<sup>1</sup>, 江原 周斗<sup>2</sup>, 江口 貴昭<sup>1</sup>, 浅見 祐也<sup>2</sup>, 河野 淳也<sup>1,2</sup>

### Rapid characterization of single catalyst particle by using tandem electrodynamic trap technique

○Anna Shirono<sup>1</sup>, Shuto Ebara<sup>2</sup>, Takaaki Eguchi<sup>1</sup>, Hiroya Asami<sup>2</sup>, Jun-ya Kohno<sup>1,2</sup>

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

<sup>2</sup> Faculty of Science, Gakushuin University, Japan

**【Abstract】** Activity of catalyst depends on the composition of their multiple components, which motivates us to develop a rapid evaluation method of the catalysts under a precise control of their composition. We reported previously a development of a tandem trap apparatus to measure the activity of a single-particle catalyst and the catalytic activity of gold-supported titanium dioxide particle in the tandem trap apparatus. The Raman spectroscopy was used for analyzing the material composition. However, observation of Raman scattering light used for structural evaluation of titanium dioxide had problems in sensitivity. In order to measure the Raman spectra of the small particles, it is very important to suppress stray light originated from the Rayleigh scattered light. Therefore, in this study, Raman scattered light was detected with high sensitivity by using an objective lens. In addition, we succeeded in observing Stokes and anti-Stokes Raman spectra of titanium dioxide.

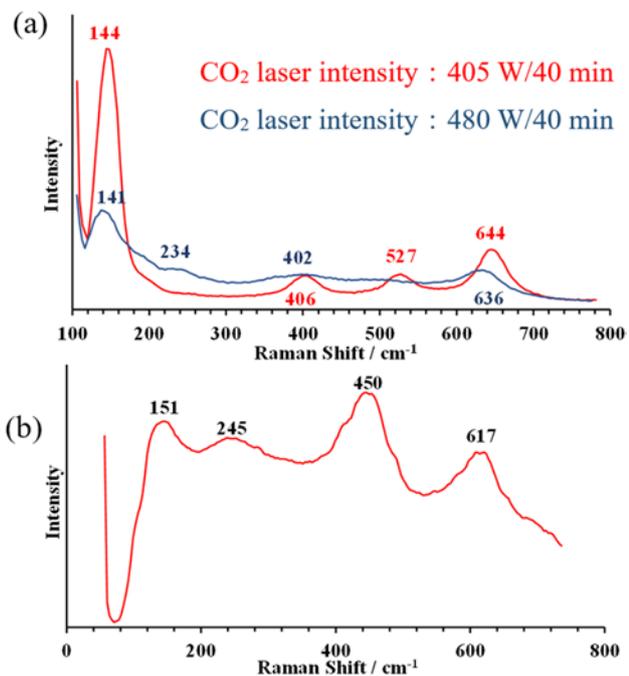
**【序】** 触媒の反応性はその組成に大きく依存する。そのため、より高い触媒能を持つ新たな触媒微粒子を創製するためには、微粒子組成の精密制御と迅速な評価が必要不可欠である。一般的な触媒の評価は、粉末触媒を合成し反応生成物の収量と時間変化を測定する方法を用いるが、この方法では一つの触媒の評価に多くの時間を有する。当研究室では、触媒微粒子の迅速評価方法を開発する一環として、液滴から生成した単一微粒子をタンデム型四重極トラップ電極で捕捉し、ラマンスペクトルを得る装置を開発した[1]。また前年度の本討論会において私たちは、タンデム型四重極トラップ装置内で焼成した金担持二酸化チタン微粒子の触媒活性について報告した。[2]しかし、焼成した二酸化チタンの構造評価に用いるラマン散乱光の観測では、レイリー散乱光や迷光によるバックグラウンドが高いため高感度に観測することが困難であった。そこで、本研究ではこれらを取り除くために、対物レンズを用いて高感度に二酸化チタン微粒子のラマン散乱光の検出を行った。一方、触媒微粒子が反応中の温度を見積もることは触媒評価をするうえでも、組成制御のうえでも重要である。本研究では、二酸化チタン粒子のストークスおよびアンチストークスラマンスペクトルを測定し、二酸化チタン微粒子の温度を見積もった。

**【実験】** 3 M の塩化チタン水溶液の液滴(約 50~60  $\mu\text{m}$ )を圧電素子駆動のノズルから生成した。トラップした塩化チタン微粒子に対して  $\text{CO}_2$  レーザーを照射して、二酸化チタン微粒子の焼成を行った。合成した二酸化チタン微粒子に対して、レンズで集光させた Nd:YAG レーザー(532 nm, 400 mW)を照射し、ラマンスペクトルの測定を行った。従来は、このラマン散乱光を分光器に集光する際に通常の平凸レンズを使用していたが、本研究ではこれを対物レンズ(Mitutoyo, M Plan Apo 10x)に変更した。ストー

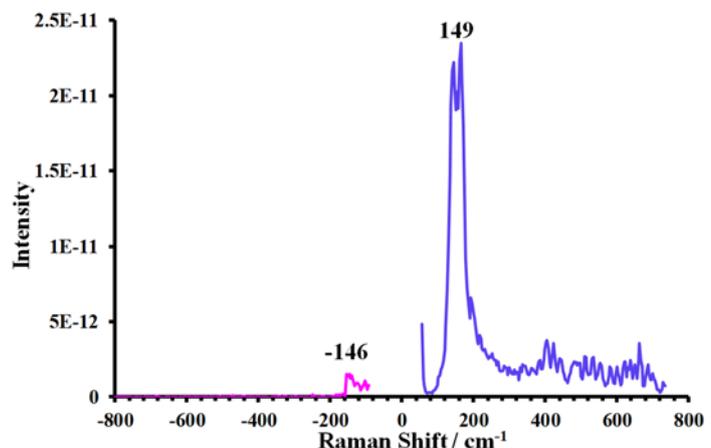
クスおよびアンチストークスラマンスペクトルの測定はそれぞれ、ロングパスフィルター(OptoSigma, RSF-25C-532RU)、ショートパスフィルター(IRIDIAN, 532 US SPF)を用いた。また、トラップした微粒子と比較をするために、塩化チタン水溶液を数日放置して沈殿した二酸化チタン(白色粉体)をキャピラリーに詰めて、微粒子と同様にラマンスペクトル測定を行った。

**【結果・考察】** Fig. 1 に異なる焼成条件で合成した二酸化チタン微粒子のラマンスペクトルを示した。赤のスペクトルでは 141、406、527、644  $\text{cm}^{-1}$  に 4 つの振動バンドが観測されたが、これらはいずれもアナターゼ型  $\text{TiO}_2$  の格子振動に帰属される[3]。一方、青のスペクトルでは赤とは異なる形状のスペクトルが測定された。特に 234  $\text{cm}^{-1}$  のバンドは、スペクトル a では全く観測されておらず、スペクトル b においてアナターゼ型ではない  $\text{TiO}_2$  微粒子が観測されていることを示唆する。そこで比較のために、塩化チタンを加水分解して生成した  $\text{TiO}_2$  粉末のラマンスペクトルを Fig.1b に示す。この結果では 245  $\text{cm}^{-1}$  にこのバンドと類似するピークが観測されただけでなく、450 と 617  $\text{cm}^{-1}$  の 2 つバンドが低波数側のバンド(151  $\text{cm}^{-1}$ )に比べて顕著に観測された。一般的に塩化チタンを加水分解で生成する  $\text{TiO}_2$  はルチル型になる傾向が知られており[4]、観測されたラマンスペクトルの特徴もルチル型のものと極めて良く一致する。また~230  $\text{cm}^{-1}$  付近には  $\text{TiO}_2$  格子振動の結合音がルチル型で顕著に観測されることが知られており、これも本研究で観測した  $\text{TiO}_2$  微粒子にアナターゼ型だけでなく、ルチル型が存在していることを強く示唆する。そこで、ルチル型がどのような焼成温度で効率的に生成されるのかを評価するため、アンチストークスラマン散乱光の観測を行った。Fig 2 に示すように、146  $\text{cm}^{-1}$  に 149  $\text{cm}^{-1}$  に観測されたストークスラマン散乱光に対応するピークを観測することに成功した。発表では得られたストークス/アンチストークスラマン散乱光を利用した粒子温度の評価方法や、焼成時の粒子温度と生成する粒子の組成について議論する。

**【参考文献】** [1] J. Kohno, T. Higashiura, T. Eguchi, S. Miura, M. Ogawa, *J. Phys. Chem B*, **2016**, *120*, 7696.  
 [2]江口, 江原, 河野, 第11回分子科学討論会, 2A19 (2017)  
 [3] U. Balachandran, N. G. Error, *Journal of Solid State Chemistry*, **1982**, *42*, 276-282.  
 [4]飯田, 山岡, 野尻, 野崎, *工業化学雑誌*, **1966**, *69*, 2087-2095



**Fig. 1.** (a) Raman spectra of  $\text{TiO}_2$  particles synthesized by different  $\text{CO}_2$  laser intensity (red: 405 W/40 min, blue: 480 W/40 min), (b) Raman spectrum of  $\text{TiO}_2$  powder generated in the aqueous solution



**Fig. 2.** Stokes and anti-Stokes Raman spectra of  $\text{TiO}_2$  particle

## MoS<sub>2</sub>ナノシートにおける光腐食反応の印加電位依存性

<sup>1</sup>京大院理, <sup>2</sup>分子科学研究所, <sup>3</sup>JSTさきがけ, <sup>4</sup>豊田理化学研究所

○小林柚子<sup>1</sup>, 渡邊一也<sup>1</sup>, 杉本敏樹<sup>2, 3</sup>, 松本吉泰<sup>4</sup>

### Applied potential dependence of MoS<sub>2</sub> nanosheet photocorrosion

○Yuzu Kobayashi<sup>1</sup>, Kazuya Watanabe<sup>1</sup>, Toshiki Sugimoto<sup>2, 3</sup>, Yoshiyasu Matsumoto<sup>4</sup>

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

<sup>2</sup> Institute for Molecular Science, Japan

<sup>3</sup> JST PRESTO, Japan

<sup>4</sup> Toyota Physical and Chemical Research Institute, Japan

**【Abstract】** MoS<sub>2</sub> has been attracting much attention in applying to optoelectronic devices and photocatalysts. This is not only because it is a visible light responsive semiconductor, but also it is a layered material that can be easily exfoliated to produce a single layer. However, photocorrosion of MoS<sub>2</sub> in water limits the practical use of MoS<sub>2</sub>. We have investigated the effect of applied bias voltage and electrolytes on photocorrosion of single MoS<sub>2</sub> nanosheets, by combining electrochemical measurements with microscopy. By applying negative bias lower than -0.13 V (vs SHE), we succeeded in suppressing photocorrosion in water. Moreover, we found that Na ions in electrolytes also suppress photocorrosion, indicating that adsorption of Na ions at active sites increases the activation barrier for corrosion.

**【序】** MoS<sub>2</sub> は層状化合物であり、薄膜を容易に単一層まで剥離できるという特徴を持つ。また、これは可視光を吸収する半導体であり光電子デバイスや光触媒としての機能も期待される。一方、光腐食による不安定性が問題となっている[1]。この光腐食は、光励起された正孔により MoS<sub>2</sub> が水と反応し Mo(VI)に酸化される反応によるとされている[2]。しかし、酸化反応が印加電圧や溶液中のイオンにどのような影響を受けるかについては不明である。そこで本研究では電気化学セルの電極表面に付着させた MoS<sub>2</sub> 薄片の光腐食反応進行の様子を顕微鏡により可視化し、単一の MoS<sub>2</sub> 薄片に対して反応速度の電位依存性、溶液依存性を調べた。その結果、負の電圧をかけると腐食速度が減少し、-0.13 V (以下 vs SHE) 以下の電位では光腐食がほぼ完全に抑制されることがわかった。また、Na イオンを含む 2 種類の溶液で腐食反応が抑制された。

**【方法 (実験・理論)】** 油浸対物レンズ (100×) を備えた顕微鏡 (Nikon Ti-E) に三電極系電気化学セルを設置した。作用電極は剥離した MoS<sub>2</sub> を付着させた ITO 透明電極、対極は金線、擬参照電極としては銀線を用い、ポテンショスタット (BAS 602E) により電位を印加した。対物レンズを通して HeNe レーザー (633 nm) を強度 1.5 μW/μm<sup>2</sup>、半径 10 μm のスポットサイズで MoS<sub>2</sub> 薄片に照射し腐食反応を起こした。腐食による形状変化は CCD カメラ (Princeton Instruments 社製、7361-0001) によるハロゲンランプの透過像により、また反応の進行度は透過光の吸収量変化により定量した。溶液は純水、0.5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液、0.5 M NaCl 水溶液、1.5 M NH<sub>4</sub>Cl 水溶液を用いた。

**【結果】** 単一のバルク (数十～数百層) の MoS<sub>2</sub> 薄片の最も典型的な腐食の様子を Fig.1 に示した。薄片端から局所的に腐食が始まり、徐々に内側にむかって腐食反応が進む

様子が観察された。腐食が起こる薄片に対して、0 から  $-0.23\text{ V}$  まで  $0.05\text{ V}$  おきに印加電圧を変化させ、腐食速度の電位依存性を測定したところ、印加電圧に依存して腐食速度は小さくなり、 $-0.13\text{ V}$  以下の電位ではほぼ完全に腐食反応が抑制された (Fig.2)。

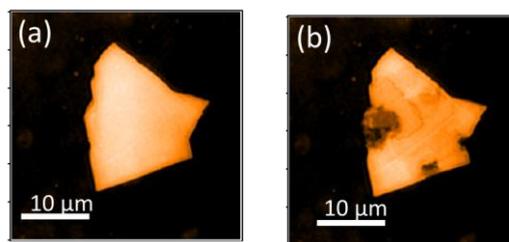


Fig.1 Absorbance mapping of MoS<sub>2</sub> (a) before (b) after light irradiation

次に、同一の MoS<sub>2</sub> 薄片について純水中と電解質溶液中で腐食速度を調べたところ Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液と NaCl 水溶液中では水中よりも腐食速度が小さくなることわかった (Fig.3)。一方、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> と同じイオン強度の NH<sub>4</sub>Cl 水溶液中では純水中とほぼ同じ速度で腐食が進行した。また、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液中では、 $+0.05\text{ V}$  で腐食が始まり、電位を貴の方向にシフトさせるにしたがって腐食速度は増大した。

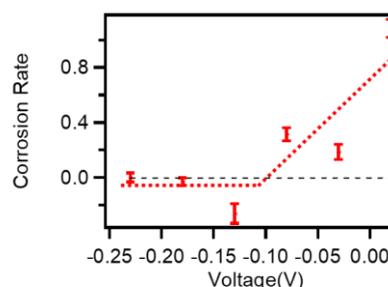


Fig.2 Applied bias dependence of corrosion rate

【考察】表面正孔準位が MoS<sub>2</sub> の自己酸化準位より貴なとき、光励起された正孔は MoS<sub>2</sub> 中の Mo(IV)を Mo(VI)に酸化し、光腐食反応が起こると考えられる[2]。Fig.1 に示すように腐食が局所的に進行したことから、この薄片においては腐食の活性サイトが薄片端に存在すると推察される。MoS<sub>2</sub> 薄片に負電圧を印加すると、価電子帯のエネルギーと共に表面正孔準位も卑の方向にシフトする。したがって、純水中での印加電圧依存性(Fig.2)は、表面正孔準位が自己酸化準位のエネルギーよりも  $0.13\text{ eV}$  貴な方向にあることを示している。

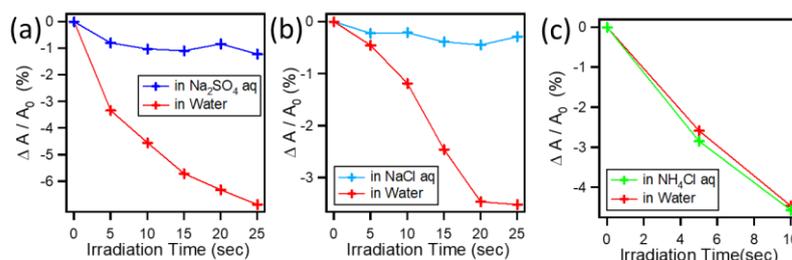


Fig.3 Electrolyte dependence of corrosion rate (a) Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aq (b) NaCl aq (c) NH<sub>4</sub>Cl aq and Water

また、Fig.3 の結果から腐食反応は電解質の溶質の種類に依存することがわかった。すなわち、純水中と比べて Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> と NaCl 水溶液では腐食は抑制されるが Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液と同じイオン強度に調製した NH<sub>4</sub>Cl では腐食速度が変化しなかった。これは、腐食反応の抑制がイオン強度に強く依存するとされる電気二重層等の効果ではなく、Na イオン添加によることを示唆する。Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液中では  $0.05\text{ V}$  の正電位によって光腐食反応が始まることから、純水中に比べて過電圧が  $0.18\text{ V}$  程度上昇したと考えられる。これは、腐食の活性サイトに Na イオンが吸着することでそのサイトにおける自己酸化反応の活性化障壁が増加したことを示している。

本研究では、MoS<sub>2</sub> の光腐食反応を電圧の印加による表面正孔準位の変化や特定のイオン種の存在によって制御できることを示した。これは、光照射下でのこの物質の不安定性を克服するための方向性を示すものであると考えられる。

### 【参考文献】

- [1] E. Parzinger *et al.*, *ACS Nano*, **9**, 11302 (2015.)  
 [2] H. Tributsch *et al.*, *J. Electroanal. Chem.*, **81**, 97 (1977)

2P073

## 水が吸着した気相白金クラスターの赤外解離分光

東大院総合

○阿部真美, 工藤聡, 宮島謙, 真船文隆

### Infrared photon dissociation spectroscopy of

### $\text{Pt}_3(\text{H}_2\text{O})_m^+$ in the gas phase

○Manami Abe, Satoshi Kudoh, Ken Miyajima, Fumitaka Mafuné  
*Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo, Japan*

#### 【Abstract】

In order to obtain information of geometrical structures, we studied  $\text{Pt}_3(\text{H}_2\text{O})_m^+$  clusters by combining infrared dissociation spectroscopy and theoretical calculation. In  $\text{Pt}_3(\text{H}_2\text{O})_4^+$  clusters, we observed intense absorption peaks corresponding to non-hydrogen bonded water ( $3510 \text{ cm}^{-1} \sim 3780 \text{ cm}^{-1}$ ) and very small peaks of hydrogen bonded water ( $3060 \text{ cm}^{-1} \sim 3200 \text{ cm}^{-1}$ ). We were able to identify the possible structure of  $\text{Pt}_3(\text{H}_2\text{O})_4^+$  from these observations. A main isomer comprises four water molecules directly attaching to the Pt clusters. Other isomer with three water molecules directly attaching to Pt clusters and one water molecule forming a hydrogen bond co-exists, but the contribution is very small.

#### 【序】

白金は高い触媒活性を示し、さらに形状およびサイズに依存した反応特性を有することから最も研究されている元素の1つである。昨今、燃料電池の触媒作用の詳細を解明する研究が行われており、電極付近の水が電池の酸化還元能に影響を与えていることが知られている。しかし、DFT 計算では白金表面やクラスターの幾何構造やその構造変化のエネルギーを正確に見積もることは難しく、白金の挙動を支配する要素はまだ明らかにされていない<sup>1</sup>。これらの先行研究をふまえて、電極付近の水について幾何構造の面から新しい知見を与えたいと考え、本研究では水が吸着した白金クラスターの構造を実験的に調べた。

#### 【方法 (実験・理論)】

白金クラスターと水の反応生成物の構造について情報を得るために赤外解離分光法と量子化学計算を組み合わせ研究を行った。実験では、室温で水蒸気を微量混合したヘリウムガスパルス中で、白金をレーザー蒸発することで  $\text{Pt}_3(\text{H}_2\text{O})_m^+$  を生成させた。赤外レーザー光 ( $3060 \sim 3780 \text{ cm}^{-1}$ ) を生成されたクラスターに照射し、水が脱離する過程を TOF-MS による質量分析で IR 照射前後の質量スペクトルの変化として観測することで、赤外光解離 (Infrared photon dissociation; IRPD) スペクトルを取得した。この IRPD スペクトルと量子化学計算を比較することにより、水が吸着した白金クラスターの構造を調べた。

## 【結果・考察】

### (a) $\text{Pt}_3(\text{H}_2\text{O})_4^+$ クラスターの赤外解離スペクトルと計算結果の比較

Fig. 1 に、室温での  $\text{Pt}_3(\text{H}_2\text{O})_n^+$  ( $n = 0-7$ ) クラスターの質量スペクトルを示した。IR レーザーを照射すると、 $\text{Pt}_3(\text{H}_2\text{O})_4^+$  クラスターが減少すると共に  $\text{Pt}_3(\text{H}_2\text{O})_3^+$  クラスターが増加した。この質量スペクトルの変化から  $\text{Pt}_3(\text{H}_2\text{O})_4^+$  クラスターの IRPD スペクトルを得た。実験によって得られた IRPD スペクトルを Fig. 2 (a) に、計算で得られた IRPD スペクトルを Fig. 2 (b), (c) に示す。

Fig. 2 (a) の実験結果から、 $3590, 3690 \text{ cm}^{-1}$  付近に水素結合をしていない水が存在することが分かる。一方で、 $3060\sim 3100 \text{ cm}^{-1}$  領域の水素結合をしている水の存在を表すピークは顕著に現れていない。したがって、得られたクラスターの構造は水分子が吸着している Fig. 2 (b) の構造が主で、(c) の構造のクラスターはほとんど存在しないことが分かった。計算結果から、 $0.02 \text{ eV}$  ほど Fig. 2 (b) よりも (c) の構造が安定であることが分かったが、この小さいエネルギー差だと逆転する可能性が大いにあることから、矛盾しない結果が得られたと考えられる。

### (b) $\text{Pt}_3(\text{H}_2\text{O})_2^+$ クラスターの赤外解離スペクトルと計算結果の比較

水の結合エネルギーが大きく、水分子の脱離が観測されないクラスターの IRPD を観測するために、 $\text{Ar}/\text{H}_2\text{O}/\text{He}$  混合キャリアガスを導入し、冷却することで Ar を付着させて、 $\text{Pt}_3(\text{H}_2\text{O})_2 \text{Ar}_m^+$  を生成した。Ar の脱離を観測することによって IRPD を得たところ、水素結合をしていない水の存在を表す、 $3580, 3680 \text{ cm}^{-1}$  の吸収ピークが見られた。今後、水素結合をしている水の存在を表すピークの領域で実験を行い、計算結果と照らし合わせてこのクラスターの構造について詳しく議論する。

## 【参考文献】

[1] Christian Kerpál, Dan J. Harding, David M. Rayner, and André Fielicke, *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 8230–8237.

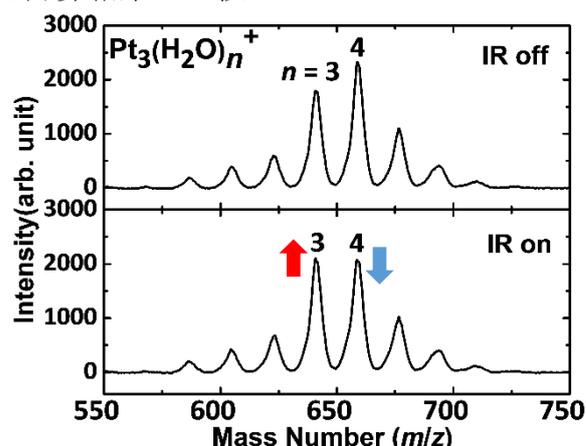


Fig. 1. Mass spectra with and without IR irradiation

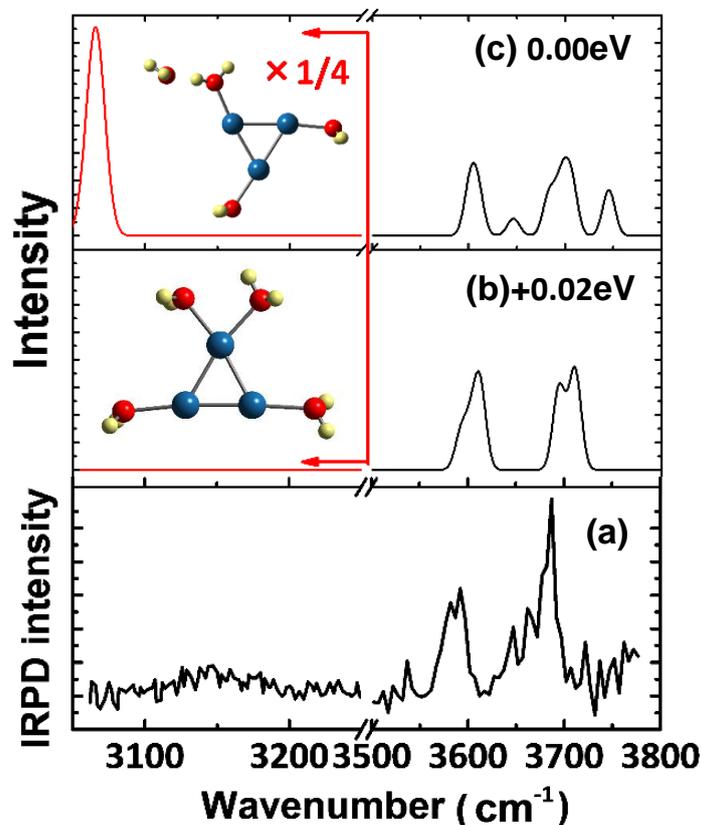


Fig. 2. IRPD spectra and calculated stable structures of  $\text{Pt}_3(\text{H}_2\text{O})_4$

(a) IRPD spectrum

(b), (c) calculated vibrational spectra

**有機分子基板上における3-5族  
遷移金属内包シリコンケージナノクラスター超原子の化学的安定性**

<sup>1</sup>慶大理工, <sup>2</sup>慶大KiPAS

○鴨志田 寿明<sup>1</sup>, 渋田 昌弘<sup>2</sup>, 太田努<sup>1</sup>, 角山寛規<sup>1</sup>, 中嶋 敦<sup>1,2</sup>

**Chemical Stability of 3-5 Group Transition Metal-Encapsulating Si<sub>16</sub> Cage  
Nanocluster Superatoms on Organic Molecular Substrates**

○Toshiaki Kamoshida<sup>1</sup>, Masahiro Shibuta<sup>2</sup>, Tsutomu Ohta<sup>1</sup>, Hironori Tsunoyama,<sup>1</sup> and  
Atsushi Nakajima<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Keio University

<sup>2</sup> Keio Institute of Pure and Applied Science, Keio University

**【Abstract】**The chemical properties of metal-encapsulating Si<sub>16</sub> cage nanocluster superatoms (M@Si<sub>16</sub>) can be controlled by changing the central metal atom due to the nature of 68-electron shell closure. Specifically, when the group 3-5 metal atoms are utilized for the central metal atom, they respectively show the halogen-, rare gas-, and alkali-like behaviors. Here, we have investigated the chemical properties and chemical stabilities for the series of M@Si<sub>16</sub> (M = Lu (group 3), Hf (group 4), and Ta (group 5)) by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), where M@Si<sub>16</sub> are mass-selectively deposited on *n*-type fullerene (C<sub>60</sub>) and *p*-type hexa-*tert*-butyl hexabenzocoronene (HB-HBC, C<sub>66</sub>H<sub>66</sub>) overlayered substrates. From the XPS analysis, surrounding sixteen Si atoms and core metals of Hf@Si<sub>16</sub> and Ta@Si<sub>16</sub> have a uniform chemical state, both of which are stabilized by charge transfer interaction with a C<sub>60</sub> molecule. On the other hand, Lu@Si<sub>16</sub> is stabilized by a favorable charge transfer interaction with the *p*-type surface on an HB-HBC substrate.

**【序】**金属内包シリコンケージナノクラスター(M@Si<sub>16</sub>)は高い幾何的対称性と 68 電子閉殻に由来する超原子的な安定性を有しており、3 族 (M = Sc, Y, Lu)、4 族 (M = Ti, Zr, Hf)、5 族 (M = V, Nb, Ta)の金属原子を内包することで、それぞれハロゲン様、希ガス様、アルカリ金属様の化学的性質を示すことが知られている。M@Si<sub>16</sub> を新規機能性材料として展開する上では、これらを薄膜にした際の化学的性質や基板との相互作用を系統的に理解することが重要である。本研究では精密合成した 3-5 族 M@Si<sub>16</sub> (M = Lu, Hf, Ta)を *n* 型および *p* 型の有機半導体であるフラーレン(C<sub>60</sub>)および hexa-*tert*-butyl hexabenzocoronene (HB-HBC, C<sub>66</sub>H<sub>66</sub>)分子を基板上に蒸着し、M@Si<sub>16</sub> の化学状態および基板との相互作用を X 線光電子分光(XPS)を用いて評価した。

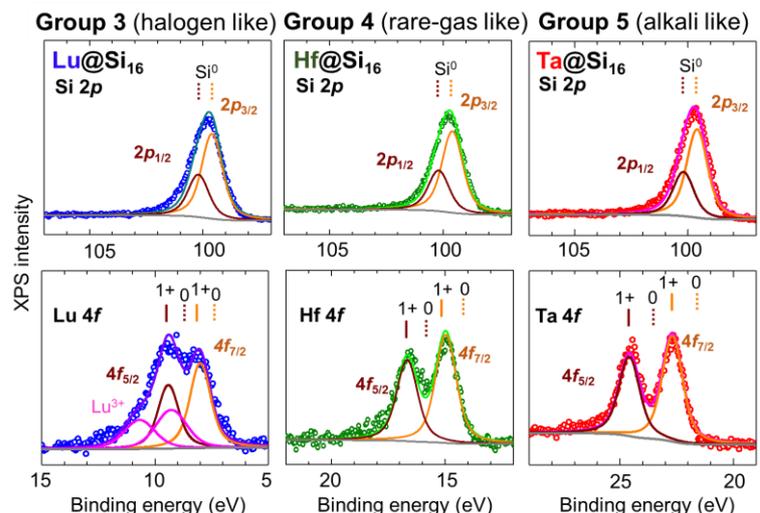
**【実験】**C<sub>60</sub> および HB-HBC 基板は、清浄化した高配向性熱分解グラファイト(HOPG)上に C<sub>60</sub> を 2 分子層(ML)または HB-HBC を 5 ML 蒸着することで作製した。M@Si<sub>16</sub> (M = Lu, Hf, Ta)は、マグネトロンスパッタナノクラスター合成装置(nanojima®-NAP01: アヤボ社)[1]によって M<sub>n</sub>Si<sub>m</sub> クラスターイオンを気相中で合成し、四重極質量選別フィルターを通じて M@Si<sub>16</sub> のイオン種のみを透過させ基板に 0.6 ML 蒸着した。なお、蒸着時における M@Si<sub>16</sub> イオンの基板への衝突エネルギーは、ソフトランディングを実現するために 0.3 eV/atom 以下に制御した。この試料を真空一貫で XPS (hν = 1253.6 eV) システムに搬送し、電子物性の評価を行った。

**【結果・考察】** Fig. 1 に  $C_{60}$  基板上に蒸着した 3-5 族金属内包  $M@Si_{16}$  ( $M = Lu, Hf, Ta$ ) 薄膜の XPS スペクトルを示す。Si 2p および M 4f に由来する内殻準位のピークが明瞭に観測されたことは、各  $M@Si_{16}$  が  $C_{60}$  薄膜基板に固定化されたことを示している。それぞれの内殻準位について、XPS 装置の分解能とスピン軌道分裂のパラメータを用いてフィッティングを行ったところ、いずれの  $M@Si_{16}$  の蒸着においても Si 原子は単一の化学状態をとっていることが示され、 $M@Si_{16}$  が基板上にケージ構造を保った状態で薄膜化されていることがわかった。Si 2p のピーク位置はどの  $M@Si_{16}$  もバルクの値(0 価)と一致した。また、Ta および Hf 4f のピーク位置から、それぞれの中心金属は+1 価の状態をとっていることがわかった。従って、Hf@ $Si_{16}$  および Ta@ $Si_{16}$  はナノクラスター全体として+1 価の電荷状態をとっていると考えられる。Fig. 2 は  $M@Si_{16}$  蒸着前後における C 1s 内殻準位の XPS スペクトルである。 $C_{60}$  に由来するピークはいずれの  $M@Si_{16}$  の蒸着においても低束縛エネルギー側にシフトした。このピークシフトの方向と絶対値は  $C_{60}$  が電子を1つ受け取ったことを示しており、Ta@ $Si_{16}$  や Hf@ $Si_{16}$  が全体として+1 価であることを考えると、これらは  $C_{60}$  と 1 : 1 の電荷移動錯体 ( $M@Si_{16}^+C_{60}^-$ ) を形成することにより安定した担持形態をとっていると考えられる[2]。

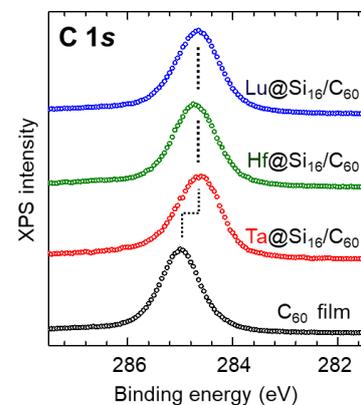
一方、Lu@ $Si_{16}$  の蒸着においては、 $C_{60}$  に由来する C 1s のピークシフトは他と同様に、 $C_{60}$  が電子を受け取ることを示すシフトを示し、Lu 4f のピークには酸化数の高い成分が現れたことから(Fig. 1 左下)、Ta@ $Si_{16}$ 、Hf@ $Si_{16}$  とは異なる化学状態で  $C_{60}$  基板上に担持されていることが示唆された。これは、ハロゲン様の Lu@ $Si_{16}$  を  $n$  型の  $C_{60}$  基板に蒸着しても、68 電子閉殻の Lu@ $Si_{16}$  負イオンとして担持できないためであると考えられる。そこで、Lu@ $Si_{16}$  を  $p$  型の性質をもつ HB-HBC 分子の薄膜基板に蒸着したところ、Si 2p と Lu 4f のピークは  $C_{60}$  基板の場合と比較して低エネルギー側にシフトし、Lu@ $Si_{16}$  全体が負電荷を帯びていることを示した。また、HB-HBC 由来の C 1s ピークシフトは、Lu@ $Si_{16}$  に電子1個を受け渡したことを示した。すなわち、HB-HBC 基板を用いることによって、Lu@ $Si_{16}$  を 68 電子閉殻の負イオンとして担持できることがわかった。これらの結果は、 $M@Si_{16}$  の化学特性の制御の上で、基板との電荷の授受の観点を踏まえて、有機基板を選択することが重要であることを示している。

**【謝辞】** HB-HBC 分子は横浜市立大学の塚田秀行教授に提供して頂きました。ここに謝意を示します。

**【参考文献】** [1] H. Tsunoyama, C. Xiang, H. Akatsuka, H. Sekiya, T. Nagase, A. Nakajima, *Chem. Lett.* **42**, 857–859 (2013)., [2] T. Ohta, M. Shibuta, H. Tsunoyama, T. Eguchi, A. Nakajima, *J. Phys. Chem. C* **120**, 15265–15271 (2016).



**Fig. 1.** XPS spectra for  $M@Si_{16}$ , ( $M = Lu, Hf, Ta$ ) on  $C_{60}$  substrates.



**Fig. 2.** C 1s XPS for  $M@Si_{16}$  deposited on  $C_{60}$  substrates.

## 担持金属クラスターの安定性評価

<sup>1</sup>東工大化生研, <sup>2</sup>東工大化生研・JST-ERATO  
○大西孝明<sup>1</sup>, 今岡享稔<sup>1,2</sup>, 山元公寿<sup>1,2</sup>

### Evaluation of the stability of supported metal clusters.

○Takaki Onishi<sup>1</sup>, Takane Imaoka<sup>1,2</sup>, Kimihisa Yamamoto<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> *Laboratory of Chemistry and Life Science, Tokyo Institute of Technology, Japan*

<sup>2</sup> *JST-ERATO, Japan*

#### 【Abstract】

Supported metal subnanoparticles (clusters) with a specific number of their atoms occasionally exhibits high catalytic activity. This is a reason why atom-precise synthetic method is strongly demanded. Stability of these supported clusters is another important factor for catalytic applications because such specific activities has lost by unfavorable leaching or aggregation, however, none of the previous study elucidated the stabilities at subnanometer regime. For instance, melting point, which is one of the stability index at nanometer regime cannot be applied at subnanometer regime as cluster is amorphous. Then, we suggested fluxionality of clusters could be applied to new stability index.

Phenylazomethine dendrimers (DPA) as the template for the cluster synthesis has a significant advantage on their flexibility of the size scalability, accuracy at atomic level and capability for large-scale synthesis. The fluxionality of graphene-supported clusters synthesized with this method under electron beam radiation was evaluated with high resolution STEM by analyzing atom dynamics of the clusters statistically. It is revealed that the fluxionality of clusters can be evaluated by analyzing the atom dynamics.

#### 【序】

金属サブナノ粒子 (クラスター) 担持触媒はその構成原子数により極めて高い触媒活性を示すことがあり, 近年その選択的な合成法が注目されている。一方, 触媒としての利用を考えると, 粒子の安定性は, その活性と並んで優れた触媒としての重要な要件であるが, サブナノ領域における担持粒子の安定性は全く解明されていない。例えば, ナノ粒子については融点が安定性を評価する 1 つの指標となるが, アモルファス構造のクラスターには融点という指標は適用不能である。本研究では, クラスターの安定性を示す指標となりうる流動性について議論する。

フェニルアゾメチンデンドリマー(DPA)を鋳型としたサブナノ粒子担持触媒の合成法は, 自在性, 精密性と合成スケールを併せ持つため, 大きなアドバンテージを持っている<sup>[1]</sup>。このデンドリマー鋳型合成法により得られた各種グラフェン担持粒子について, 収差補正 HAADF-STEM の電子線照射下における流動性を統計的手法により定量化した。この流動性は, クラスターの安定性を評価する指標となることが示唆された。

### 【方法 (実験・理論)】

DPA に対して 28 等量の金属前駆体を加えて錯形成させ、これを金属前駆体に対して 60 等量の  $\text{NaBH}_4$  で還元し、graphene に担持することで  $\text{M}_{28}/\text{graphene}$  を合成した (Fig. 1)。

続いて、得られたクラスターの担体上での運動を、収差補正 HAADF-STEM を用いて評価した。真空下、 $500^\circ\text{C}$  の条件でクラスターに加熱処理を施し、加熱処理前後のクラスターの移動および粒子径分布の変化について検討した。

さらに、合成されたクラスター内の原子の、電子線照射下での運動を HAADF-STEM を用いて観察した。

### 【結果・考察】

DPA を鋳型として合成したクラスターの粒子径を、STEM を用いて測定した。 $\text{Pd}_{28}$ 、 $\text{Pt}_{28}$  クラスターの平均粒子径、粒子径分布がそれぞれ  $1.23 \pm 0.36 \text{ nm}$ 、 $1.04 \pm 0.33 \text{ nm}$  となり、分布の狭い粒子径分布が得られたことから、クラスターがサイズ選択的に合成されたことが分かった (Fig. 2)。続いて、得られたクラスターの担体上での運動を、HAADF-STEM を用いて評価した。真空下、 $500^\circ\text{C}$  加熱後の粒子径分布が、 $\text{Pd}_{28}$  クラスターで  $2.27 \pm 1.31 \text{ nm}$  となり、粒子の凝集が進行している一方で、 $\text{Pt}_{28}$  クラスターでは  $1.03 \pm 0.34 \text{ nm}$  となり、高い安定性を示すことが明らかとなった (Fig. 3)。これらの安定性の違いが、クラスター内の原子の動きやすさに起因していると仮定し、その原子の動きを HAADF-STEM で観察した。クラスター内の原子は激しく運動している一方、クラスター内の原子は穏やかに運動している様子が観察された (Fig. 4)。したがって、両クラスターの担体上での安定性の差異は、クラスター内の原子の動きの差に起因していることが示唆された。

### 【参考文献】

[1] Yamamoto *et al.*, *Nature* **415**, 509-511 (2002)

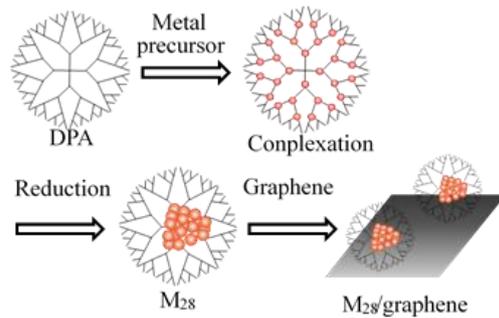


Fig. 1 Synthesis scheme of  $\text{M}_{28}$  cluster supported on graphene.

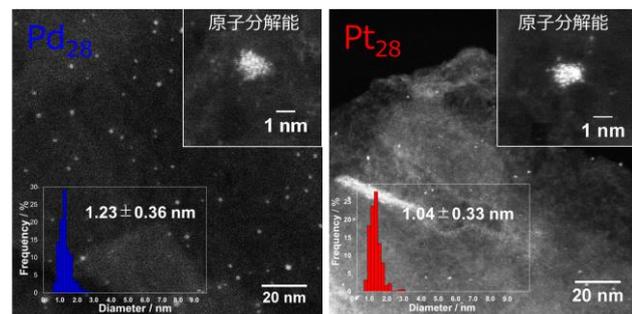


Fig. 2 HAADF-STEM images and histogram of  $\text{M}_{28}$  clusters (a)  $\text{Pd}_{28}$ , and (b)  $\text{Pt}_{28}$ .

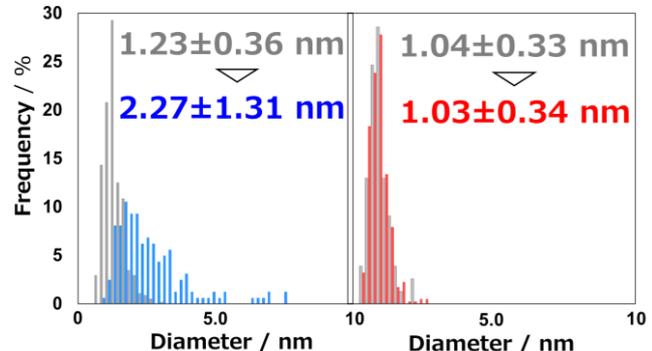


Fig. 3 Histogram of  $\text{M}_{28}$  clusters before (gray) and after (blue and red) annealing to  $500^\circ\text{C}$  (a)  $\text{Pd}_{28}$ , and (b)  $\text{Pt}_{28}$ .

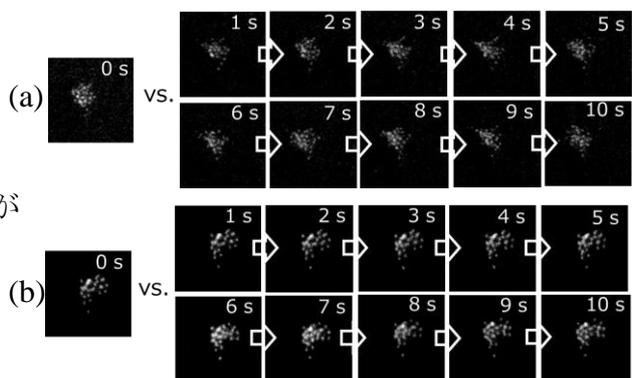


Fig. 4 HAADF-STEM images of (a)  $\text{Pd}_{28}$ , and (b)  $\text{Pt}_{28}$ .

## ラジカル反応機構に基づくヒドロキソコバラミンの色調変化

<sup>1</sup>東京理科大・薬

○小林拳志郎<sup>1</sup>, 寶彩香<sup>1</sup>, 島田洋輔<sup>1</sup>, 大塚裕太<sup>1</sup>, 後藤了<sup>1</sup>

### Color changes of Hydroxocobalamin based on radical reaction mechanism

○Kobayashi Kenshiro<sup>1</sup>, Takara Ayaka<sup>1</sup>, Shimada Yohsuke<sup>1</sup>, Otsuka Yuta<sup>1</sup>, Goto Satoru<sup>1</sup>,

<sup>1</sup> Faculty of Pharmaceutical Science, Tokyo University of Science, Japan

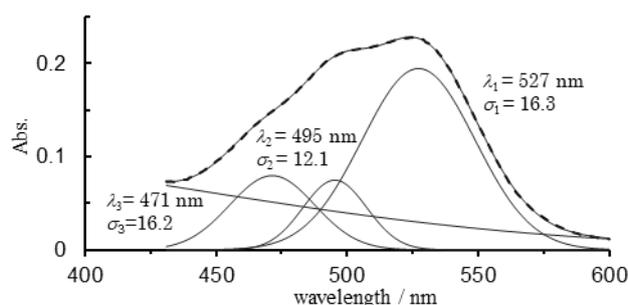
**【Abstract】** Edaravone (EDA), a free radical scavenger, has recently been found to have an effect of suppressing the progression of dysfunction in amyotrophic lateral sclerosis (ALS). However, no other antioxidant was found to be effective in altering ALS progression. Finding features that contribute to the therapeutic effect of radical scavenging reaction of EDA leads to identification of improved candidate for ALS therapeutic agents. In this study, we examined the reaction of various antioxidants, including EDA, to characterize the reaction of antioxidants. Since Hydroxocobalamin (OHCb) which is a metal complex coenzyme has a variety of reaction mechanisms, color changes based on the reaction mechanism of antioxidants were expected. UV-vis spectra of OHCb reacted with antioxidants were analyzed. Some antioxidants shifted the isolated peak of OHCb, while other antioxidants including EDA did not shift the peak. Observed spectral changes reflected the reaction mechanism of the antioxidant. Therefore, OHCb may be useful for determining the reaction mechanism character of antioxidants.

**【序】** Edaravone (EDA) は、脳虚血後の主な傷害因子である有害なラジカルを消去することで、脳細胞の酸化的障害を抑制する脳保護剤である。EDA は近年、治療困難な筋萎縮性側索硬化症 (ALS) における機能障害の進行抑制にも効果があることが発見された。しかし、ラジカル消去活性をもつ他の抗酸化物質には同様の効果は見出されていない。EDA のラジカル消去について、治療効果に寄与する特徴を見出すことができれば、ALS 治療薬の候補となる抗酸化物質を特定できると考えた。

金属錯体酵素は様々な酸化還元メカニズムによる基質多様性をもつため、基質の反応機序的特徴に応じて異なった反応が観測されることが期待される。ビタミン B<sub>12</sub> 安定誘導体 Hydroxocobalamin (OHCb) は特徴的な色調を有する金属錯体補酵素であり、抗酸化物質との反応させることで、色調変化から反応の特徴づけができると考えた。我々はこれまでに複数の抗酸化物質についてラジカル消去機構を解析してきた[1]。そこで本研究では、モデル抗酸化物質を OHCb 反応させ、その色調変化を解析した。モデル抗酸化物質は EDA, L-ascorbic acid (ASC), L-Cystein (CYS), Trolox (TRO) を用いた。

**【方法】** モデル抗酸化物質存在下の OHCb の紫外可視吸収スペクトルは、水：エタノール = 2:8 溶媒中、室温・遮光条件で経時的に測定した。スペクトルのピーク分離は、Microsoft Excel の solver を用いてガウス関数 (1) にフィッティングして行った。

$$y = y_0 + \sum_{i=1}^n A_i \exp\left(-\frac{(x - \lambda_{\max i})^2}{2\sigma_i^2}\right) \quad (1)$$



**Fig.1** Visible absorption spectrum of OHCb solution and its Gaussian fitting results. (continuous line) calculated, (broken line) experiment.

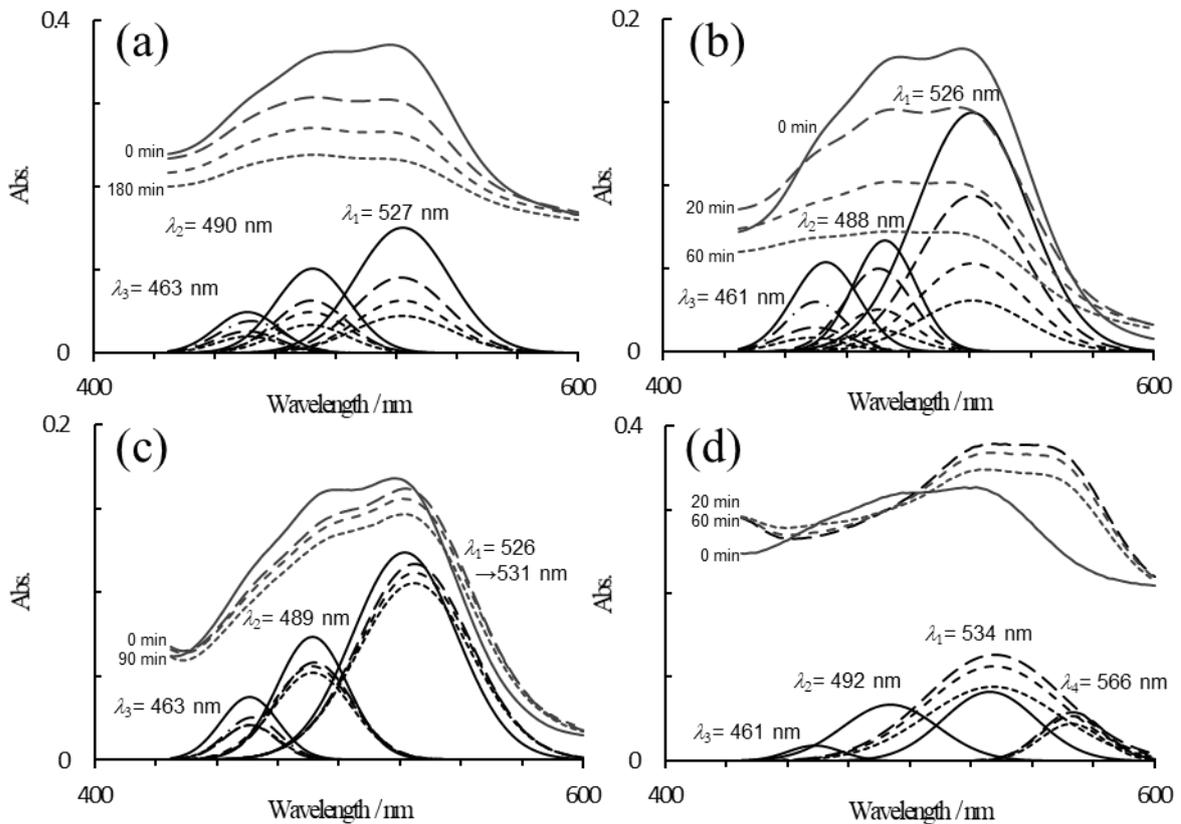


Fig.2 Spectral changes of OHCb under existing of Antioxidants: (a) EDA, (b) ASC, (c) TRO, (d) CYS.

### 【結果・考察】

OHcb 単独スペクトルの三階微分スペクトルから変曲数を求め、成分数 (n) を決定した。可視領域の吸収は3成分から構成されることが明らかになり、ピーク分離の結果、各成分の波長はそれぞれ  $\lambda_1=527\text{ nm}$ ,  $\lambda_2=495\text{ nm}$ ,  $\lambda_3=471\text{ nm}$  であった (Fig.1)。

EDA 存在下では OHCb 由来の3成分の強度は時間に対して指数関数的に減少した (Fig.2(a))。これは OHCb が一次反応で分解することを示唆した。ASC 存在下でも吸収成分の強度は同様に減少したが、減少速度は EDA 存在下よりも大きかった (Fig.2 (b))。

TRO 存在下では、 $\lambda_1$  が OHCb 由来の 526 nm から 531 nm にレッドシフトした (Fig.2 (c))。CYS 存在下では反応開始直後の  $\lambda_1$  が 534 nm であり (Fig.2 (d))、反応開始後、直ちにレッドシフトが起こったと考えられた。

以上より、レッドシフトの起こった TRO と CYS、シフトの起こらなかった ASC と EDA について OHCb に対する反応挙動に類似性を見出し、それぞれに共通する反応機序的特徴があることが示唆された。

### 【参考文献】

[1] A. Takara, Y. Shimada, S. Goto, *et al. J Photochem Photobiol A Chem* **333**:208-212 (2017)

## オキシブプロカインによるピロキシカムの 過飽和の抑制及び溶解補助効果

<sup>1</sup>東京理科大・薬, <sup>2</sup>帝國製薬株式会社

○藤田 萌々子<sup>1</sup>、島田 洋輔<sup>1</sup>、大塚 裕太<sup>1</sup>、後藤 了<sup>1</sup>、猪尾 勝幸<sup>2</sup>

### Oxybuprocaine Incentivizing the Enhancement of the Observed Solubility of Piroxicam Beyond its Peculiar Supersaturation

○Momoko Fujita<sup>1</sup>, Yohsuke Shimada<sup>1</sup>, Yuta Otsuka<sup>1</sup>, Satoru Goto<sup>1</sup>, Katsuyuki Inoo<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Faculty of Pharmaceutical Sciences, Tokyo University of Science, Japan

<sup>2</sup> Teikoku Seiyaku Co., Japan

#### 【Abstract】

Transdermal administration of piroxicam (PX) and meloxicam (MX) have been attempted because of having serious gastrointestinal problems when oral administration. However, by having low membrane permeability and aqueous solubility, they require absorption enhancer for transdermal administration. Oxybuprocaine (OXY) which is a local anesthetic, increased the membrane permeability of PX but not of MX by mixing into the transdermal patch (WIPO patent 2011074565. 2011 Jun 23). The calculation of the permeability coefficient, there was little difference between PX and MX. Therefore, we focused on the aqueous solubility as the concentration of drugs in the patch base is related to permeability. In this study, the aqueous solubility of PX and MX in the presence of OXY was measured and found that OXY increases the solubility of PX specifically. It was suggested that OXY increases the concentration of PX in the patch and increases the membrane permeation amount.

#### 【序】

経口投与による重篤な副作用をもつ非ステロイド性抗炎症薬 (NSAIDs) のピロキシカム (PX) 及びメロキシカム (MX) は、経皮投与が試みられている。しかし、経皮投与には水溶性と膜透過性が低いことから、吸収促進剤の配合が求められている。その一例として、基剤中に局所麻酔薬 (LAs) であるオキシブプロカイン (OXY) を配合すると、膜透過性が PX では上昇、MX では低下することが報告されている<sup>[1]</sup>。しかし、OXY による膜透過性の増強/抑制効果のメカニズムは明らかでない。従来から、別の NSAIDs を LAs と混合することにより、疎水性や水溶性が変化することが報告されてきた<sup>[2,3]</sup>。OXY も PX や MX に対して同様の効果を示していると考えられる。膜透過性の指標となる膜透過係数を算出したところ、PX と MX で差はみられなかったため、膜透過量は基剤中における PX 及び MX の溶解量に依存すると考えらる。そこで PX、MX の水溶性に対する OXY の影響について着目した。本研究では、さらにさまざまな LAs の影響について系統的に比較し、OXY が特異的に PX の膜透過性を向上する要因について検討した。

#### 【方法】

5 mM の OXY、リドカイン (LID)、テトラカイン (TET)、及びジブカイン (DIB) の 4 種類の溶液を pH 6.9 リン酸ナトリウム緩衝液 (1/40 M) を用いて調製した。PX、MX の溶解速度の測定は、緩衝液及び各 LA 溶液に PX または MX を過剰量加え、0~500 時間で振盪し、得られたサンプルについて HPLC を用いた。

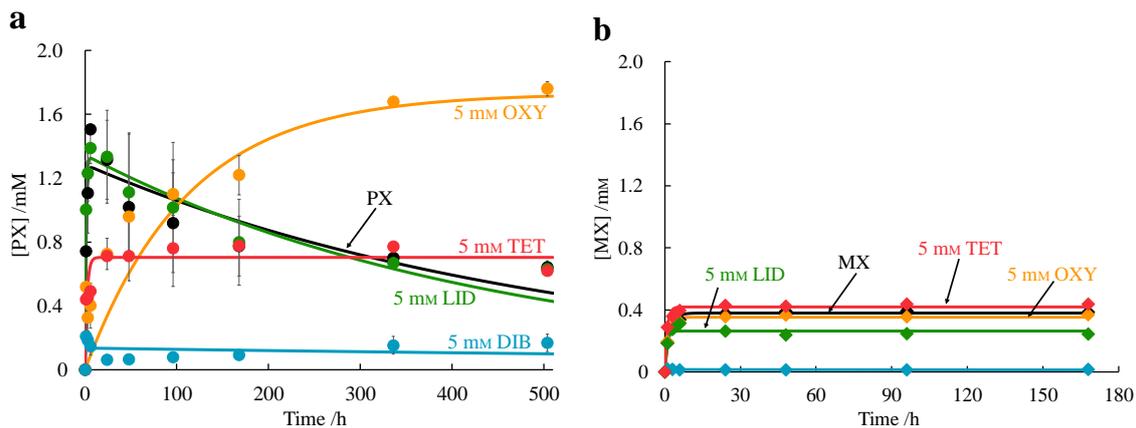


Fig.1 The solubility-time profile of piroxicam (PX) and meloxicam (MX) in local anesthetics (LA) solutions

### 【結果・考察】

PXはLAs非存在下において、1.5 mMまで急速に溶解し、6時間以降は徐々に濃度が低下する、過飽和の挙動を示した。また、PXの無水物結晶において溶解度が最大値(6時間)に達するまで白濁がみられ、濃度の減少と共に黄色沈殿が得られた。この黄色沈殿は、X線回折測定と熱重量測定よりPX一水和物であった。再結晶によって得られたPX一水和物の溶解度の経時変化を測定したところ、24時間まで濃度が上昇し、その後平衡濃度0.6 mMに収束した。一方、MXは過飽和を示さなかった。MXの融点及び結晶密度がPXに比べて高く、MXは分子内の非結合性1,5型S...O相互作用を有する<sup>[4]</sup>。このためMXは無水物結晶でPXよりも結晶安定性が高く、加えて水和物結晶を形成してもエンタルピーの減少は期待できないため過飽和を起こさなかったと考えられる。PXは分子内相互作用をすることができないため、2-ピリジニル部分の回転を可能にするが、溶解したPX分子は時間の経過とともに水分子と会合することで、無水物結晶よりもエンタルピーの低い一水和物結晶を形成することが推測できる。

LAs存在下において、LID以外の溶液中でPX特有の過飽和が見られなかった(Fig. 1a)。OXYは500時間以上において、顕著に水溶性を上昇させたが、TETは平衡濃度を変化させなかった。DIBはPXとMXどちらにおいても大きく水溶性を低下させた。先行研究より、TETは効果がそれほど強くないものの、DIBのように水溶性を低下させ<sup>[4]</sup>、今回の実験結果と一致した。しかし、OXYはTETやDIBとは異なり、特異的なPXの溶解性の向上効果が見いだされた。この効果はPXの構造類似体であるMXでは見られなかったため(Fig. 1b)、OXYはPXを分子認識していると考えられた。

### 【結論】

本研究より、PXは水相に溶解する際に過飽和を起こすことが明らかとなった。LAsはPX特有の過飽和を抑制する効果があり、なかでもOXYはPXの水溶性を顕著に増加させた。よってOXYは水相である貼付剤基剤へのPX溶解量を上昇させることで、PXの膜透過量を増加させたと示唆された。

### 【参考文献】

- [1] A. Katayama *et al.* WIPO patent WO2011074565 A1. 2011年6月23日
- [2] Y. Nagao *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 3104-3110 (1998)
- [3] R. Tateuchi *et al.* *J. Phys. Chem B* **119**, 9868-9873 (2015)
- [4] Y. Shimada *et al.* *J. Mol. Struct.* **1155**, 165-170 (2018)

## ヘモグロビンの機能を塩素イオンが アロステリックに制御する機構の理論的研究

<sup>1</sup>名大院情報, <sup>2</sup>JST-CREST, <sup>3</sup>京大ESICB  
○高橋由芽<sup>1</sup>, 栗崎以久男<sup>1,2</sup>, 長岡正隆<sup>1,2,3</sup>

### Theoretical study on mechanism for controlling hemoglobin function by allosteric interaction with chloride ions

○Yume Takahashi<sup>1</sup>, Ikuo Kurisaki<sup>1,2</sup>, Masataka Nagaoka<sup>1,2,3</sup>

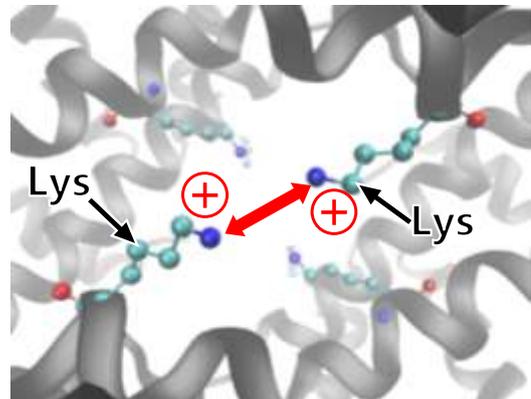
<sup>1</sup> Graduate School of Informatics, Nagoya University, Japan

<sup>2</sup> Core Research for Evolutional Science and Technology, JST, Japan

<sup>3</sup> Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries, Kyoto University, Japan

**【Abstract】** Since oxygen binding affinity of Hemoglobin (HbA) is repressed under presence of chloride ions ( $\text{Cl}^-$ ), interaction between HbA and  $\text{Cl}^-$  has been supposed to stabilize HbA in T state. To explain the mechanism from molecular point of view, the two hypotheses are proposed so far: one is site specific interaction and the other is non-site specific interaction. However, it is not determined that either actually works. In this study, we employed molecular dynamics simulations for HbA in KCl solution. We examined frequency of contact between  $\text{Cl}^-$  and amino acid residues in HbA, and also the effect of  $\text{Cl}^-$  on stability of T state. Considering  $\text{Cl}^-$  dependence on these properties, we address to clarify the molecular basis of HbA functional regulation of  $\text{Cl}^-$ .

**【序】** 酸素輸送タンパク質ヘモグロビン(Hb)の研究は、生体分子のアロステリック制御を理解するためのパラダイムとなってきた。Hbの機能発現機構は、 $\text{O}_2$ 結合親和性の低いT状態と $\text{O}_2$ 結合親和性の高いR状態に基づき理解される。このT状態とR状態の相対的な安定性は、 $\text{O}_2$ や $\text{Cl}^-$ といった「アロステリック・エフェクター」により制御される[1]。特に、 $\text{O}_2$ はHbのヘムに「部位特異的」に結合することで、HbにR状態を取りやすくさせるという考え方が広く受け入れられてきた。しかし我々は、 $\text{O}_2$ とHbの「非部位特異的」な相互作用のみでも、同様の効果が得られるという知見を得ている[2]。つまり、 $\text{O}_2$ によるHbの機能制御機構には「部位特異的」相互作用のほかに「非部位特異的」相互作用も影響している可能性があり、実際、1993年に $\text{Cl}^-$ の「非部位特異的」相互作用によるHb機能制御が提案されている[3]。 $\text{Cl}^-$ はHbの $\text{O}_2$ 結合親和性を低下させることから、T状態を安定化させる働きを持つと考えられている。Uenoらはその機構を $\text{Cl}^-$ とHb中心空洞内の正電荷との部位特異的相互作用と考え[4]、一方、Perutzらはそれを非部位特異的相互作用と考え[3]、議論が定まっていない(Fig. 1)。そこで本研究では、Hbが $\text{Cl}^-$ と相互作用する部位を理論的に調査し、それが「部位特異的」なのか「非部位特異的」なのかの検証を試みた。更に $\text{Cl}^-$ がT状態安定性に与える影響を調査した。



**Fig. 1.** Repulsion between positively charged residues in central cavity of T state Hb.

**【方法 (実験・理論)】** T 状態ヒト成人ヘモグロビン (HbA)(PDB ID: 2DN2)を使用し、塩濃度の異なる3種類の水溶液系(35mM  $\text{Cl}^-$ , 生理濃度 140 mM KCl, 1000 mM KCl)を設計した。AMBER16 を用いて NPT 条件下(310 K, 1 bar)で 100 ns の分子動力学(MD)シミュレーションを行った。各系について、上述の MD シミュレーションをイオン配置の異なる初期構造から 30 回ずつ行った。得られたトラジェクトリを用いて、 $\text{Cl}^-$ と HbA の各アミノ酸残基との接触頻度を解析した。また、X 線結晶構造解析で解かれた T 状態 HbA 及び R 状態 HbA 構造(PDB ID: 2DN3)に対する根平均二乗変位(Root Mean Square Deviation: RMSD)を計算し、水溶液中における HbA の構造遷移を判定した。

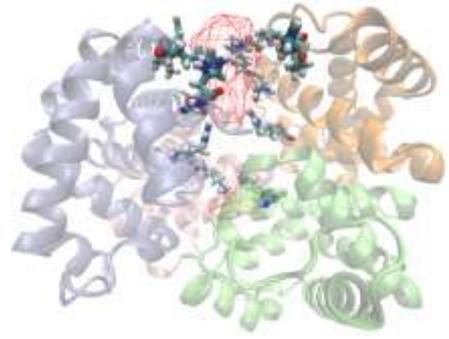
**【結果・考察】** まず、生理濃度 140 mM KCl での  $\text{Cl}^-$ と HbA の各アミノ酸残基との接触頻度の解析から、接触頻度が比較的高い 7 組の残基を特定した。その結果、中心空洞内の正電荷残基が  $\text{Cl}^-$ と高い頻度で接触することが分かった(Fig. 2)。この結果は先行研究[3,4]で示された予測と一致する。次に、この 7 組の残基に着目し、接触頻度の  $\text{Cl}^-$ 濃度依存性を解析した。その結果、中心空洞の奥に位置する残基ほど濃度依存性が小さいという傾向が見られた。また、実験によって求められた HbA への  $\text{Cl}^-$ 結合数は1つであるが[5]、HbA に対する  $\text{Cl}^-$ 接触総数の解析からは、それ以上の  $\text{Cl}^-$ が HbA 中心空洞内の残基と接触することが確認された。以上のことから、 $\text{Cl}^-$ の部位特異的な結合と非部位特異的な接触の両方が HbA の機能制御に関与する可能性が示唆された。

更に、各濃度条件での T 状態 HbA 及び R 状態 HbA に対する RMSD の分布を解析し、 $\text{Cl}^-$ が HbA の構造安定性に及ぼす影響を調査した。 $\text{Cl}^-$ 濃度と HbA の酸素親和性には負の相関がある[6]。構造機能相関の観点からは、 $\text{Cl}^-$ 濃度が増加するほど、酸素結合能の低い T 状態が安定化されると考えられる。しかし実際には、 $\text{Cl}^-$ 濃度の増加に伴い、T 状態にも R 状態にも近づきやすくなるという結果が得られた。このことから HbA の酸素親和性は、従来支持されてきた T 状態及び R 状態に基づく 2 状態遷移とは異なるメカニズムで制御されている可能性が示唆された。

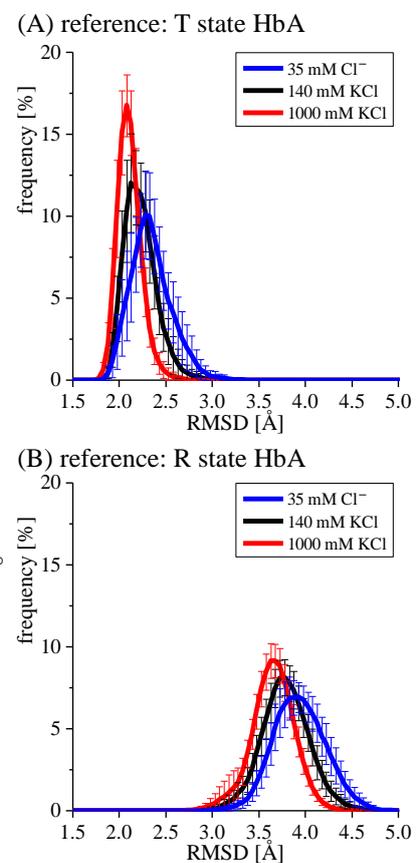
当日は、以上の結果と考察に加えてより詳細な議論を展開する予定である。

## 【参考文献】

- [1] A. L. Lehninger, D. L. Nelson, M. M. Cox, *Lehninger Principles of Biochemistry*, 5th ed., W. H. Freeman & CO., 2008, 1158p; [2] M. Tanakayagi, I. Kurisaki, M. Nagaoka, *Sci. Rep.*, 2014, **4**, 4601; [3] M. F. Perutz, G. Fermi, C. Poyart, J. Pagnier, J. Kister, *J. Mol. Biol.*, 1993, **233**,536-545; [4] H. Ueno, J. M. Manning, *J. Prot. Chem.*, 1992, **11**, 177-185; [5] R. N.Haire, B. E. Hedlund, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 1977, **74**(10), 4135-4138; [6] P. Guensnon, C. Poyart, E. Bursaux, B. Bohm, *Respir. Physiol.*, 1979, **38**, 115-129



**Fig. 2.** Spatial distribution of  $\text{Cl}^-$ . Locations with density  $\geq 0.001 \text{ \AA}^{-3}$  are drawn with red wire frame. The residues with high contact frequency with  $\text{Cl}^-$  are drawn with sticks.



**Fig. 3.** Distribution of the RMSD.

## ヒト免疫不全ウイルス上のシアル酸を有する抗原糖鎖 に対する中和抗体の親和性比較

北里大一般教育

○能登 香

### Comparison study of affinities for a sialylated glycan among HIV-1 neutralizing antibodies

○Kaori Ueno-Noto

College of Liberal Arts and Sciences, Kitasato University, Japan

**【Abstract】** Human PGT antibodies are one of the broadly neutralizing antibodies to human immunodeficiency virus (HIV-1) and bind directly to high mannose N-glycans of the glycoprotein on HIV-1. PGT antibodies have also been shown to recognize a two-chain complex type sialylated glycan, and the affinities between them have been systematically examined by glycan array experiments. In order to elucidate the details of the recognition mechanism of the antibodies against the glycan as basic knowledge on vaccine development, molecular dynamics simulations were performed with the complexes of the glycan and three antibodies (PGT121,128 and 151). The dynamics of the complexes were analyzed and obtained binding free energies between the glycan and antibodies agreed well with the experimental affinities. Details of the interaction between the glycan and the antibodies will be presented at the conference.

**【序】** ヒト免疫不全ウイルス(HIV-1)に対して活性の高い広域中和抗体である PGT 抗体は、一般的に HIV-1 表面の糖タンパク質のアスパラギンに結合した高マンノース型の N 結合型糖鎖を認識する[1]. これらの抗体は、シアル酸 (N-アセチルノイラミン酸, NeuAc) を含む 2 本鎖複合型糖鎖 (Fig. 1) にも結合することが報告され、その親和性は抗体間で異なり、PGT121 抗体, PGT151 抗体の順に親和性が強く、PGT128 抗体とはほとんど結合しないことが実験的に示されている (Fig. 2) [2,3]. この抗体と糖鎖間の結合の違いの要因を明らかにするため、シアル酸含有複合型糖鎖と、三種の抗体 (PGT121, 128, 151) 間相互作用を計算化学に基づく手法により比較解析した.

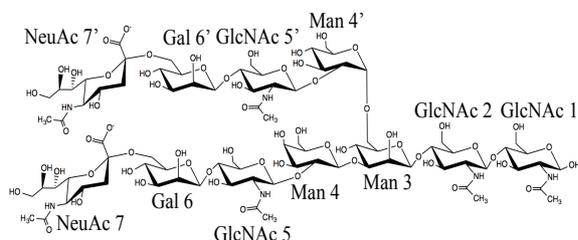


Fig.1 The two-chain complex type sialylated glycan.

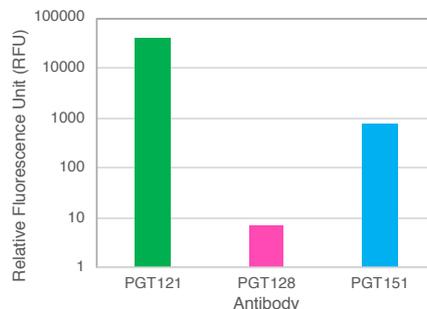


Fig.2 Affinities of PGT antibodies against the two-chain complex type sialylated glycan shown by glycan array experiments. [2]

**【計算方法】** シアル酸含有複合型糖鎖が PGT121 抗体に結合する複合体の結晶構造 (PDB ID:4JY4, Fig. 3) [4]を鋳型として, 別の糖鎖と結合する PGT128 及び PGT151 抗体の複合体結晶構造 (PDB ID:3TV3, 4NUG) [5,6]を使い, ドッキングシミュレーション[7]によって, これらの抗体とシアル酸含有複合型糖鎖の複合体構造を得た. pH=7.0, 300K で水素付加した後, これらの構造を出発構造にして, それぞれ 50 ns の分子動力学 (MD) シミュレーションを PARM99, GLYCAM06j の力場を用いてプログラム AMBER16 で行った. 認識部位における糖鎖構造の変化や複合体のダイナミクスを解析し, 結合自由エネルギーを求め, 実験結果と比較した.

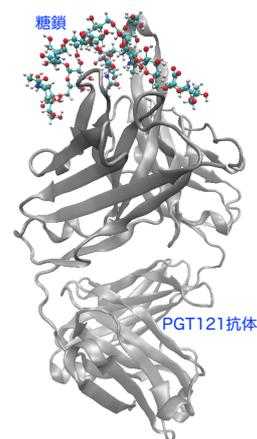


Fig.3 The crystal structure of complex of PGT121 antibody and a sialylated glycan (PDB ID: 4JY4) [2]

**【結果・考察】** シアル酸含有複合型糖鎖と PGT121, PGT128, PGT151 抗体の複合体の MD シミュレーションにおいて, どの複合体においても糖鎖は各抗体との結合を保持していた. Fig.4 に各複合体における糖鎖構造の出発構造に対する RMSD の時間変化を示す. PGT121 と PGT151 抗体との複合体では糖鎖構造が安定して結合しているのに比べ, PGT128 抗体では, 非常に糖鎖構造の揺らぎが大きいことが明らかになった. 糖鎖リガンドの結合自由エネルギーを MM-GBSA 法及び基準振動モード解析で算出した結果を Table 1 に示す. 結合自由エネルギーは, PGT121 (-11.3 kcal/mol) < PGT151 (-9.2 kcal/mol) < PGT128 (7.4 kcal/mol)の順になり, 先行研究における結合の安定性の順序と一致した. 当日相互作用の詳細を発表する.

**Table 1.** Binding free energy and its component energies between the sialylated glycan and PGT antibodies (kcal/mol).

Antibody	$\Delta G_{bind}$	$\Delta H$	$-T\Delta S$
PGT121	-11.3 ± 12.2	-64.8	-53.5
PGT128	7.4 ± 7.1	-42.9	-42.3
PGT151	-9.2 ± 7.3	-68.2	-59.0

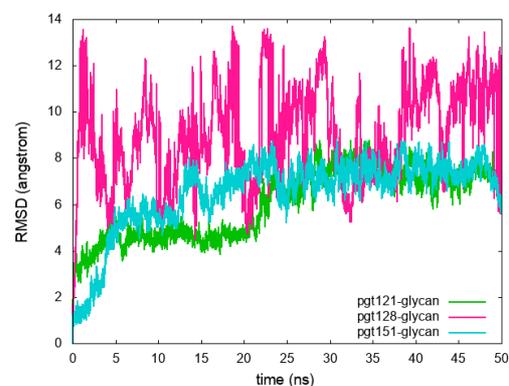


Fig. 4 RMSD values of the glycan from the starting structure in PGT121 (green), and PGT128 (cyan) complexes.

### 【参考文献】

- [1] L. M. Walker *et al.*, *Nature*, **477**, 466 (2011).
- [2] E. Falkowska *et al.*, *Immunity*, **40**, 657 (2014).
- [3] H. Monquet *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **109**, E3268 (2012).
- [4] J. P. Julien, *et al.*, *PLoS Pathog.*, **9**, e1003342 (2013).
- [5] Pejchal *et al.*, *Science* **334**, 1097 (2011).
- [6] C. Blattner *et al.*, *Immunity* **40**, 669 (2014).
- [7] C. R. Corbeil *et al.*, *J. Comput. Aided Mol. Des.*, **26**, 775 (2012).

## 種々の分光法による 蛍光タンパク質rb-Akaneにおける発色団の構造変化の観測

<sup>1</sup>北里大院理, <sup>2</sup>北里大理  
○宮永峻広<sup>1</sup>, 笠原康利<sup>2</sup>, 石川春樹<sup>2</sup>

### Observation structural change of the chromophore of the fluorescent protein rb-Akane with various spectroscopy

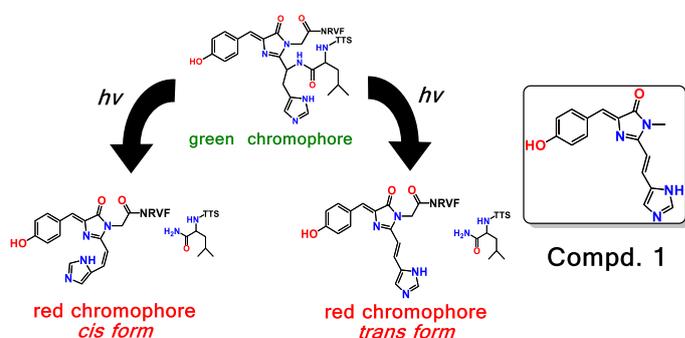
○Takahiro Miyanaga<sup>1</sup>, Yasutoshi Kasahara<sup>2</sup>, Haruki Ishikawa<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Division of Molecular Sciences, Graduate School of Science, Kitasato University, Japan

<sup>2</sup>Department of Chemistry, School of Science, Kitasato University, Japan

**【Abstract】** The green fluorescent protein (GFP) from the jellyfish *Aequorea victoria* and its variants play indispensable role in biological imaging and analysis. Many GFP-like proteins display green-to-red photoconvertibility. Rb-Akane, one of GFP-like proteins, is known to have the green fluorescent chromophore and the *cis*- or *trans*-form red chromophore in nature. In the present study, to observe the change in structures of these chromophores, we synthesize the chromophore (compd. 1) and its similar compounds (compd. 2, 3) of the fluorescent protein rb-Akane and measure various spectra under many conditions. From UV-VIS spectra measured in MeOH solvent and simulated by the TD-DFT calculation, compd. 1-3 have  $\pi - \pi^*$  transition character in HOMO-LUMO transition. We observed the change from *Z*- to *E*-form chromophores in DMSO-*d*<sub>6</sub> solvent exposed 365 nm UV light in 3 hours by <sup>1</sup>H NMR. Especially, compd. 1 has several structural isomers. On the other hand, crystalline compd. 1-3 exposed UV light has not changed in Raman spectrum.

**【序】** 1960年代に緑色蛍光タンパク質 (GFP : Green Fluorescent Protein) がオワンクラゲから単離されて以来, 緑色と赤色の両方の蛍光を発する GFP-like タンパク質と呼ばれる Kaede や DsRed など単離されており, 生体分子をラベルして可視化する技術は日々発展している. GFP-like タンパク質である rb-Akane は紫外光を当てることで Fig. 1. に示すような光化学転換によって, 緑色蛍光発色団から *cis* 体と *trans* 体の二種類の赤色蛍光発色団が生成すると考えられ, さらに圧力によって *cis-trans* の存在比率やタンパク質の体積が変化することが分かっている[1]. そこで, この赤色蛍光タンパク質中の発光の要因である compd. 1 に着目した. この化合物は, フェノールのベンゼン

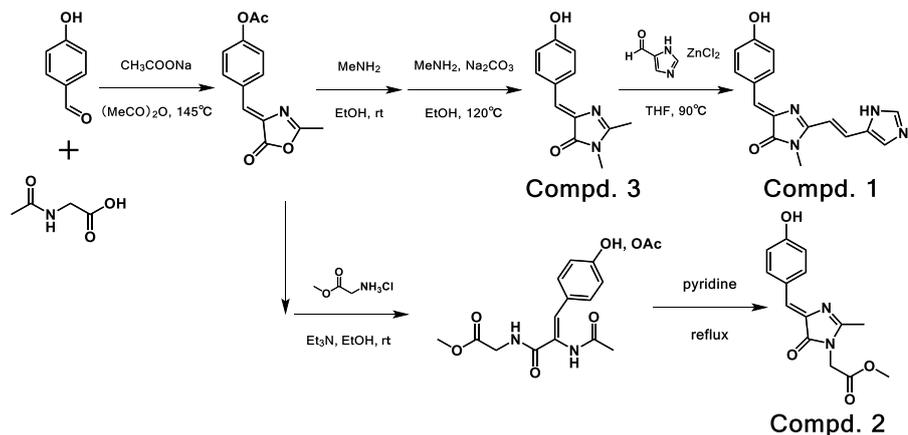


**Fig. 1.** Hypothesis for the green-to-red conversion  
of GFP-like proteins

環から末端のイミダゾール環まで一つの共役系で繋がっていることや, OHやNHなどの水素結合サイトが存在することが特徴的である. 本研究では, rb-Akane が蛍光を発する要因である compd. 1 を合成し, その化学的性質を調べるとともに類似化合物 compd. 2, 3 との比較による検討を行った.

### 【方法 (実験・理論)】

Scheme 1.[2-4] に示すような経路で compd. 1-3 の合成を行い, NMR, IR, Raman, 吸収, 蛍光, 励起スペクトル測定及び単結晶 X線構造解析を行った. また, 各化合物について RB3LYP/6-31G(d,p) レベルの DFT 及び TD-DFT 計算を行った.



Scheme 1. Synthesis of GFP-like proteins chromophore and similar compounds

【結果・考察】 compd. 1-3 についてメタノール溶液中で吸収スペクトルを測定し, 計算結果と共に Fig. 2. に示す. 計算によって得られた MO 図から全ての化合物の HOMO-LUMO 遷移は  $\pi-\pi^*$  遷移であることが分かった. また, compd. 2 と compd. 3 を比較するとスペクトルや MO 図に大きな違いはなく, メチルエステル導入は分子の電子状態にはさほど影響を与えていないと考えられる. 一方で二重結合を介してイミダゾール環を導入した compd. 1 は, 他の二つの化合物と比べて共役長が大きく伸び, ピークが長波長シフトしていることが確認できる. また, DMSO- $d_6$  溶液中の compd. 1 に 365 nm の UV を 3 時間照射した後,  $^1\text{H}$  NMR を測定し, 芳香族領域のスペクトルを Fig. 3. に示し, すでに報告されている compd. 3 の結果[5]を参考にピークの帰属を行った.

主なピークは compd. 1 及びその構造異性体 compd. 1\*であると帰属でき, compd. 2, 3 についても同様に帰属を行うことが出来た. しかし, 青矢印で示したピークについてはこの二つの異性体のみでは帰属が出来なかったため, 他の異性体を検討中である. 溶液中で異性化が観測された一方, 結晶についても UV 照射を行い照射前後の Raman スペクトルを比較したが異性化は観測されなかった. 講演では, 異性体の同定と共に, その吸収及び蛍光スペクトルを元に構造変化に伴う電子状態の変化などについても発表する.

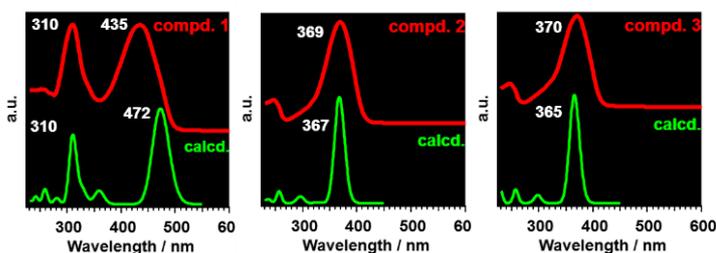


Fig. 2. UV-VIS spectra of compd. 1-3 in MeOH

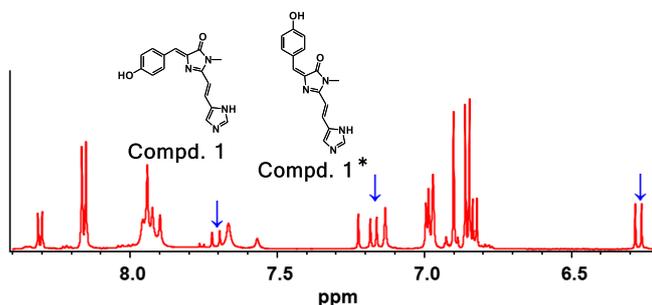


Fig. 3.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of compd. 1 in DMSO- $d_6$

### 【参考文献】

- [1] A. Maeno *et al.* *High Pressure Research* **37**, 224-232 (2017).
- [2] V. Voliani *et al.* *J. Phys. Chem. B* **112**, 10714-10722 (2008)
- [3] W. Chuang *et al.* *Chem. Commun.* 6928-6984 (2009).
- [4] C. Lee *et al.* *Tetrahedron* **68**, 5898-5907 (2012)
- [5] J. Yang *et al.* *Chem. Commun.* 1344-1346 (2008).