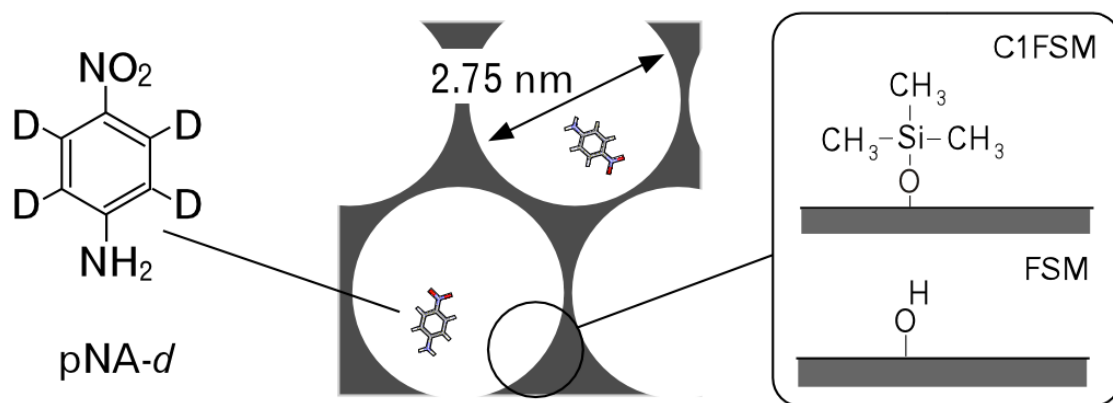


1. 緒言

無機有機ナノ複合体は無機・有機双方の利点を兼ね備えた新しい材料として注目を集めている。無機物（ホスト）として多孔体を用いた場合、機能分子（ゲスト）はホスト中に分散して吸着しており、そのダイナミクスやホスト・ゲスト間相互作用はホスト物質を変えることで様々に変化する。当研究グループでは多孔体中におけるニトロアニリン類の挙動について検討を行ってきたが、¹⁻³ 本研究ではメソポーラスを有する多孔体 FSM-16（FSM と略記）に吸着した *p*-ニトロアニリン（pNA）の挙動に着目した。FSM は細孔径が 2 ～ 3 nm と大きいのが特徴である。細孔内表面はシラノール基（Si-OH）が突き出しており、シリル化剤を用いて有機修飾することにより細孔内の環境や細孔径の制御が可能である（Scheme1）。この細孔内における pNA の挙動を ²H NMR 等を用いて分析した。

2. 実験方法

FSM（細孔直径：2.75 nm）は豊田中央研究所が作製したものを用いた。有機修飾 FSM（C1FSM）は trimethylethoxysilane をシリル化剤として用いて合成した。⁴ ホスト（FSM、C1FSM）を 423 K、3 h で脱水した後、重水素化 *p*-ニトロアニリン（ring-*d*₄, pNA-*d*）を 423 K で導入して複合体を得た。すべての pNA-*d* 分子が細孔内壁面に吸着できるように pNA-*d* の導入量は 10 mass% 程度とした。固体 ²H NMR 分析は Bruker MSL400（測定周波数：61.42 MHz）を用い、140～400 K の設定温度範囲で quadrupole echo 法により測定した。また、縦緩和時間（*T*₁）を 260～400 K の設定温度範囲で反転回復法を用いて測定した。



Scheme 1. Schematic view of pNA-*d* and the mesopores of FSM and modified FSM (C1FSM).

3. 結果・考察

図 1 a に FSM に吸着した pNA-*d* の ²H NMR スペクトルを示す。149 K では中央のブロードなシグナルおよび分裂幅 132 kHz の doublet が観察されているが、室温付近では先鋭な

シグナルへと変化しており、pNA分子の等方的な運動が示唆された。一方、C1FSMに吸着したpNA-*d*の ^2H NMRスペクトル（図1b）においては149 Kにおいてベンゼン環の固定を示すPake doublet（核四極結合定数 $\text{QCC} = 180 \text{ kHz}$ ）が明瞭に見られた。温度の上昇とともにdoubletは消失し、中央にシャープな線形をもつ成分が増大したが、FSMの場合と比較して線幅は細く、室温付近においてpNA分子の等方的な運動がより速く起こっていると考えられた。

^2H 核の T_1 測定の結果を図2に示す。BPP理論式を用いてシミュレーションを行ったところ、FSM/pNA-*d*では高温極限の相関時間(τ_0) = $1.0 \times 10^{-12} \text{ s}$ 、見かけの活性化エネルギー (E_a) = 20 kJ/mol 、 $\text{QCC} = 85 \text{ kHz}$ 、C1FSM/pNA-*d*では $\tau_0 = 1.0 \times 10^{-14} \text{ s}$ 、 $E_a = 31 \text{ kJ/mol}$ 、 $\text{QCC} = 118 \text{ kHz}$ が得られた。QCC値がスペクトルから得られた値（180 kHz）と比較して小さいのは、他の運動モード、例えば 180° 反転運動等が低温領域で起きているためと推測される。また、活性化エネルギーはFSM < C1FSMであり、C1FSMではpNA-*d*の運動が壁面に修飾されたシリル化剤の影響を受けていると考えられた。

以上、メソ多孔体中に吸着したpNA分子は室温において等方的な運動を行っており、その活性化エネルギーは細孔壁表面との相互作用により変化することが明らかとなった。

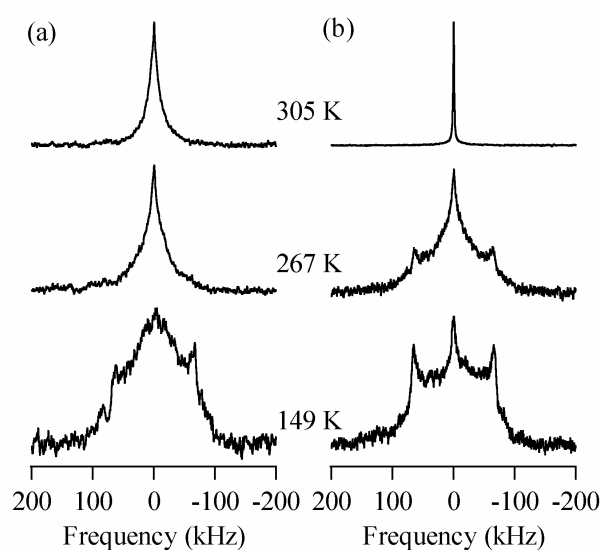


Figure 1. ^1H NMR spectra of pNA-*d* in the mesopores of (a) FSM and (b) C1FSM.

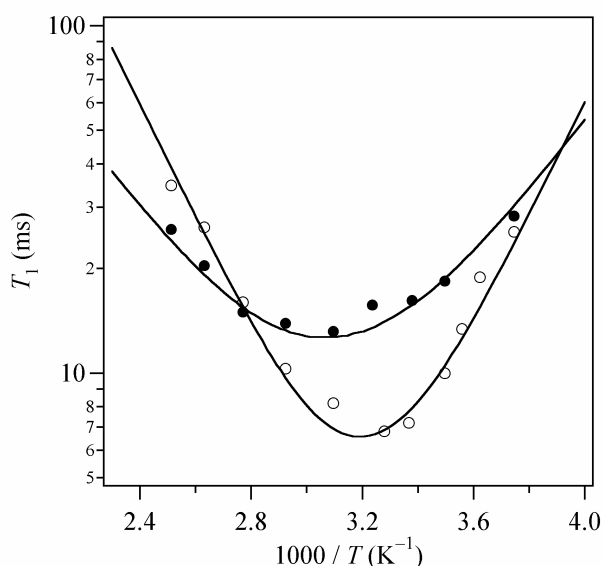


Figure 2. ^2H spin-lattice relaxation times of pNA-*d* in the mesopores of FSM (solid circles) and C1FSM (open circles), and their simulated results indicated by solid lines.

4. 参考文献

- [1] S. Hayashi and Y. Komori, *Studies in Surface Sci. Catalysis* **2001**, 135, 13P06.
- [2] Y. Komori and S. Hayashi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2003**, in press.
- [3] Y. Komori and S. Hayashi, *Langmuir*, **2003**, 19, 1987.
- [4] T. Kimura, S. Saeki, Y. Sugahara and K. Kuroda, *Langmuir* **1999**, 15, 2794.