

機関番号：11301

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009～2010

課題番号：21750003

研究課題名（和文） 溶液内マトリックスアイソレーション法を用いた水和構造の解明

研究課題名（英文） Study on H-bonded structures in aqueous solution using laser-induced matrix isolation method

研究代表者

梶本 真司 (KAJIMOTO SHINJI)

東北大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号：80463769

研究成果の概要（和文）：温度の上昇に伴って2相に分離する2-ブトキシエタノール/水混合溶液について、濃度変化に伴うラマンスペクトルの変化を調べた。その結果、下部臨界温度よりも低い温度においてもラマンスペクトルは濃度に依存して大きく変化することが分かった。さらに、フォトクロミックな分子として知られるスピロピラン分子を溶質として2-ブトキシエタノール/水混合溶液に溶解させ、紫外光/可視光の照射によって相分離/相融合といった溶液の相挙動が制御できることを見いだした。

研究成果の概要（英文）：The binary liquid mixture of 2-butoxyethanol(2BE) and water, which has its lower critical soluble temperature, has been studied using Raman spectroscopy. The concentration dependence of Raman spectra implies that micelle-like micro-phases forms even at room temperature when the mole fraction of 2BE is 0.01 -0.1. Photo-induced phase separation and phase mixing of water and 2BE, in which spiropyran was dissolved as a photo-responsive solute, was investigated. It was found that the phase separation temperature of the merocyanine (MC) form solution was higher than that of the spiropyran (SP) form solution.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,900,000	870,000	3,770,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：物理化学

キーワード：相分離、水素結合、レーザー温度ジャンプ法、ラマン分光法

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 我々はこれまでに、下部臨界点を持つような2-ブトキシエタノール(2BE)-水混合溶液やトリエチルアミン-水混合溶液等の相分離現象について、その過程における分子の集団的挙動の解明を目的として研究を進めてきた。特に、パルスレーザー温度ジャンプ法を用いた時間分解実験の結果から、相分離

初期過程における異種分子間の水素結合の解離ダイナミクスの観測に成功している。このような相分離過程に伴う水素結合数の減少は温度上昇後すぐに観測され始め、温度上昇がナノ秒程度で終わっているにもかかわらず、その後も1  $\mu$ s程度まで減少し続けるということが分かっている。この結果は、1  $\mu$ s程度の時間をかけて溶液内の分子集団が平

平衡濃度に達した相を形成していることを示している。また、顕微鏡下で行った実験においては、温度上昇後数 10  $\mu\text{s}$  以降の時間領域における水素結合の解離を伴わない巨視的な相の成長過程の観測についても成功している。(例えば、J. Hobley, S. Kajimoto, et al., *Phys. Rev. E* **73**, No.011502 (2006)や J. Hobley, S. Kajimoto, et al., *J. Phys. Chem. B* **107**, 11411-11418 (2003)など)。これらの結果から、温度ジャンプ後 1  $\mu\text{s}$  後に形成される相のサイズは 50 nm 程度であり、その後は濃度を保ったまま、相のサイズが成長するように相分離過程が進むということが分かってきた。一方、分子動力学計算を用いて相分離初期過程を再現した結果では、同種分子間、特に水分子間の水素結合の増加や数束さうにおける水クラスターの成長も観測されている。このような常温常圧下におけるクラスターの生成機構、あるいは安定構造に関する知見は、我々人類にとって最も重要な液体である水の溶液構造を知る上で必要不可欠な情報である。また、生体内等の不均一系における生体分子の水和構造の解明にも知見を与えると期待される。しかし、これまでの水のクラスター構造に関する研究は、そのほとんどが真空中のクラスターについての議論であり、常温常圧下での柔らかいクラスターの水和構造については議論されてこなかった。

(2) 温度変化に伴って 2 相に分離する溶液は溶質の添加等によっても、その相挙動を大きく変化させることが知られている。特に、NaCl 等の塩の添加によって下部臨界点が下がることが知られている。これは、溶媒-溶質間の強い相互作用によって、溶媒-溶媒間の相互作用が相対的に変化するためであると考えられる。しかし、このような溶質分子の添加や変化がどのように溶媒分子間の相互作用を変化させ、結果として相挙動が変化するかについては分かっていないことが多く、特にそのダイナミクスについてはこれまで報告がされて来なかった。また、光異性化等によって溶質分子の性質が変化した時に、その相挙動がどのように変化するかを調べた研究はなかった。

## 2. 研究の目的

(1) 本研究では有機溶媒中での水クラスター、あるいは水中での有機物のクラスターを観測することにより、常温常圧下での柔らかいクラスターの水和構造について考察する。また、下部臨界点を持つ 2BE-水混合溶液を対象として、臨界点以下における溶液構造を詳細に検討することによって、相分離過程におけるそれぞれの相の前駆体となると考えられる水クラスターや 2BE のクラスターについて分光学的に捉え、その構造について議論する。特に、

異種、及び同種分子間水素結合に注目して考察することにより、相分離初期過程におけるそれぞれの相の形成過程について考察する。

(2) 溶質分子が相挙動に与える影響についても考察する。特に、フォトクロミックな分子を溶質として溶解させ、光異性化によって溶質-溶媒間の相互作用が大きく変化した場合に、溶液の相挙動がどのように変化するかについて調べる。また、光異性化によって誘起された相分離ダイナミクスと熱誘起相分離ダイナミクスを比較し、これらの結果から溶質-溶媒間の分子間相互作用が相挙動に与える影響について考察する。

## 3. 研究の方法

(1) 様々な濃度の水-2BE 混合溶液を試料として、ラマンスペクトルを測定した。同様に、水-エタノール等の混合溶液に対しても測定し、それぞれの混合溶液の濃度依存性を比較することにより、臨界点以下の溶液構造について考察した。また、得られた結果について、密度汎関数計算によって得られた結果と比較することにより、異種分子間水素結合の重要性についても考察した。

(2) 水-2BE 混合溶液を溶媒として、代表的なフォトクロミック化合物である 1',3'-Dihydro-1',3',3'-trimethyl-6-nitrospiro[2H-1-benzopyran-2,2'-(2H)-indole] を溶質として試料とした。紫外光、あるいは可視光を照射することによって溶質分子の異性体を制御しながら、溶液の相分離温度を測定した。さらに、ナノ秒可視光パルスレーザー (532 nm, 6 ns) を溶液に照射し、光異性化を誘起することによって相分離過程を開始させ、光誘起相分離過程のダイナミクスを顕微画像測定や過渡吸収測定によって観察した。これらの結果と熱誘起相分離過程の結果を比較、考察した。

## 4. 研究成果

(1) Fig.1 に 2BE 及び 2BE-水混合溶液のラマンスペクトルを示す。水と混合することによって、1120  $\text{cm}^{-1}$  付近に水にも 2BE にも見られない、新たなピークが出現していることが分かる。このピークは水分子と水素結合することにより 2BE 分子の分子構造が変化し、現れた CCO 逆対象伸縮振動に対応するピークであると考えられる。さらに、830, 890  $\text{cm}^{-1}$  のエーテル結合に起因するピークにも水素結合によって変化があることが分かった。また、これまでの報告から 3000  $\text{cm}^{-1}$  付近の CH 伸縮振動に帰属されるピークも水素結合によって変化することが報告されている(A. Takamizawa, S. Kajimoto et al., *Phys. Rev. E* **68**, 020501 (2003))。これらの変化について、濃度依存性をまとめて Fig.2 に示す。

Fig.2 より、 $1120\text{ cm}^{-1}$ のピークについては全濃度領域において比較的ゆるやかに変化しているのに対して、 $890\text{ cm}^{-1}$ のエーテル結合に由来するピークは 2BE のモル分率が低い領域で急激に変化し、その後モル分率が 0.2 以上となるとほとんど変化しないことが分かった。また、 $3000\text{ cm}^{-1}$ のピークについては急激な変化、緩やかな変化の両方が観測された。これらの結果は、2種類の異なる異種分子間水素結合による溶液構造が存在していることを示唆している。このうち、低濃度における急激な立ち上がりは 2BE 相のミセ

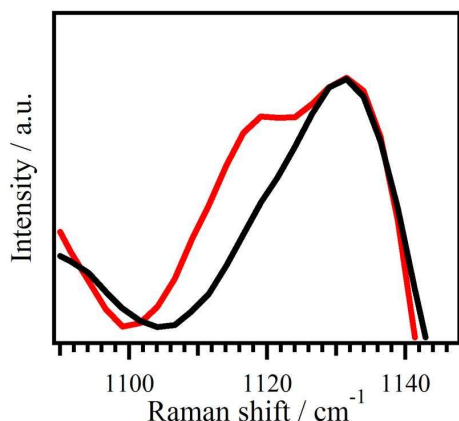


Fig.1 2BE 及び 2BE-水混合溶液のラマンスペクトル (黒 : 2BE, 赤 : 混合溶液)

ル様の Micro-phase 形成によるものと考えられる。特に、臨界濃度であるモル分率 0.05 程度の濃度において変化が顕著であったことから、この Micro-phase の形成が相分離初期過程において 2BE 相の核となっていると考えられる。

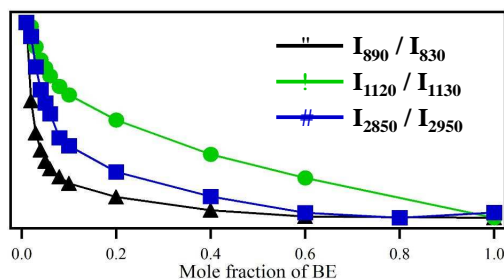


Fig.2 それぞれのピークの濃度依存性

(2) Fig.3 に紫外線を照射し溶質分子を主にメロシアン型 (MC) に保った溶液、および可視光を照射し主にスピロピラン型 (SP) に保った溶液の相分離温度測定結果を示す。

横軸は温度、縦軸はレーザー光 (633 nm) に対する溶液の透過率を示し、透過率が 50% となる温度をそれぞれの溶液の相分離温度と定義した。MC 型の溶液の相分離温度は  $321.1\text{ K}$  であったのに対して、SP 型の相分離温度は  $321.4\text{ K}$  であることが分かった。この結果は、相分離温度が溶質の異性化反応によっておよそ  $0.3\text{ K}$  変化したことを示しており、溶質分子の光異性化という微小な変化が溶液の相挙動変化という巨視的な変化を誘起していることを示している。この結果は SP 型及び MC 型分子と溶媒分子との分子間相互作用の違いによるものと考えられる。特に、MC 型に比べ、SP 型の分子は水との親和性が小さく 2BE への親和性が高いことから、SP 型分子が 2BE 相の核となったと考えられる。また、核の形成によってエントロピー的にも不利になり、相分離温度が低くなったと考えられる。それぞれの溶液の相分離温度の中間となる  $321.2\text{ K}$  に溶液の温度を保ちながら、可視光と紫外光を連続して交互に照射することによって相分離過程と相融合過程が起こることを確認した。さらに、可視光レーザーパルス照射によって光誘起相分離過程を誘起し、その様子を顕微鏡像で観測した。結果を Fig.4 に示す。これは可視光レーザーパルス照射によって MC 型から SP 型へと溶質分子の異性化が誘起され、溶液の相分離温度が変化することによって相分離過程が起こっていることを示している。このとき観測された相の成長過程はレーザー温度ジャンプ法によって熱的に誘起した相分離過程よりも 1000 倍程度遅かった。これは、光異性化に伴う相分離温度の変化が小さいためであると考えられる。比較に用いた熱誘起相分離過程においては臨界温度から  $10\text{ K}$  程度の温度上昇を誘起しているのに対し、光化学的に誘起した相分離過程では、相分離温度

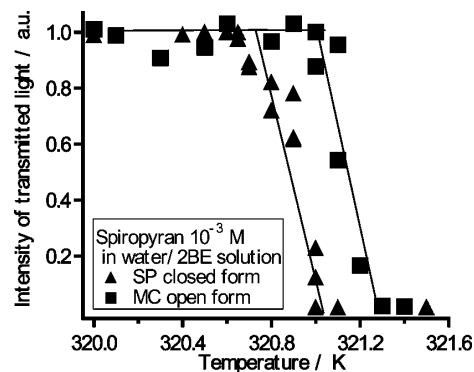


Fig.3 温度変化に伴う溶液の透過率の変化 (▲ : MC 型溶液、■ : SP 型溶液)

の変化が小さいために、光照射後の溶液の温度と相分離温度との差は 0.1 K 程度であったと予想される。このために巨視的な相の成長が遅かったと考えられる。一方、光誘起相分離過程に伴う溶液の過渡吸収スペクトル測定の結果から、溶質分子の周囲の溶媒分子は光異性化後、1 ns 以下という早さで変化が完了していることが分かった。これらの結果から、光化学的に誘起した相分離過程のダイナミクスについてモデルを構築して考察した。

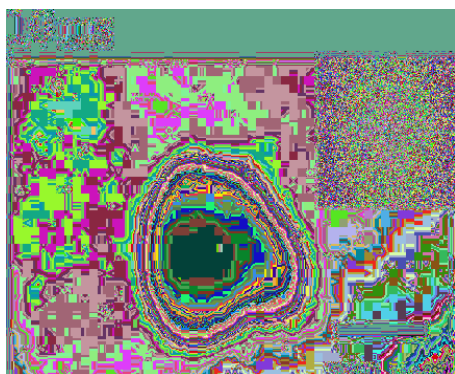


Fig.4 光照射後 850 ms 後の溶液の様子

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① Shinji Kajimoto, Ayaka Mori, Hiroshi Fukumura, "Photo-controlled phase separation and mixing of water and Butoxyethanol caused by photochromic isomerization of spiropyran", *Photochem., Photobiol. Sci.*(査読有), **9**, 208-212 (2010)
- ② Zhanpeisov Nurbosyn, Sakurako Takanashi, Shinji Kajimoto, Hiroshi Fukumura, "On the origin of the Raman band shifts for H-bonded complexes of normal alcohols and 2-butoxyethanol with water: A theoretical DFT and MP2 study", *Chem. Phys. Lett.* (査読有), **491**, 151-155 (2010)

[学会発表] (計 13 件)

- ① Daisuke Shirasawa, Shinji Kajimoto, Hiroshi Fukumura, "Size control of gold nanocrystals synthesized during nanosecond laser-induced phase

separation", 6th Asian Photochemistry Conference 2010, Wellington, New Zealand, November 16<sup>th</sup>, 2010

- ② 梶本真司, 白澤大輔, 豊内秀一, 森綾香, 中村堯祉, 福村裕史, "パルスレーザー誘起相分離過程における微小相の成長とナノケミストリーへの応用", 第 4 回分子科学討論会 2010 大阪 (大阪 2010 年 9 月 17 日)
- ③ 森綾香, 梶本真司, 福村裕史, "スピロピランの光異性化に誘起される水/2-ブトキシエタノール混合溶液の相分離初期過程における溶液構造の変化", 第 4 回分子科学討論会 2010 大阪 (大阪 2010 年 9 月 14 日)
- ④ 豊内秀一・梶本真司・福村裕史・KIEL, Alexander・HERTEN, Dirk-Peter, "蛍光相関分光法を用いた水/2-ブトキシエタノール混合溶液中での蛍光分子の拡散挙動の観測", 2010 年光化学討論会, (千葉, 2010 年 9 月 9 日)
- ⑤ 梶本真司, 白澤大輔, 中村堯祉, 福村裕史, "レーザー誘起相分離過程を利用した金ナノ結晶の構造制御", 2010 年光化学討論会, (千葉, 2010 年 9 月 8 日)
- ⑥ Shinji Kajimoto & Hiroshi Fukumura, "Dynamics of laser-induced phase separation of binary liquid mixtures and its application to nanostructure fabrication", G-COE International Symposium on Physical Chemistry, Sendai, September 2<sup>nd</sup>, 2010 (invited)
- ⑦ Shinji Kajimoto, "Ultrafast dynamics of laser induced phase separation in liquid mixtures; Observation techniques and its application to nano-phase chemistry", The 1st CREST-SBM symposium "Random Media", Sendai, January 25<sup>th</sup>, 2010
- ⑧ Shinji Kajimoto, Daisuke Shirasawa, Ayaka Mori, Yasuhiko Fujita, Hiroshi Fukumura, "Photochemical synthesis of gold nanoparticles in dynamic nano-phases during laser induced phase separation", 10th International Conference on Laser Ablation, Singapore, November 23<sup>rd</sup>, 2009
- ⑨ 梶本真司, 森綾香, 福村裕史, "スピロピランの光異性化に誘起されるブトキシエタノール・水混合溶液の相分離ダイナミクス", 2009 年 光化学討論会 (桐生, 2009 年 9 月 18 日)
- ⑩ 白澤大輔, 藤田康彦, 梶本真司, 福村裕史, "レーザー誘起相分離過程を利用した金微粒子の生成過程における溶液内微小構造のサイズ効果", 2009 年光化学討論会, (桐生, 2009 年 9 月 18 日)

- ⑪ Shinji Kajimoto, Daisuke Shirasawa, Hiroshi Fukumura, Yasuhiko Fujita, Hiroshi Uji-i, Johan Hofkens, “Fabrication of gold nanoparticles in dynamic nano-structured phases during laser-induced phase separation”, International Conference on Photochemistry 2009, Toledo Spain, July 19<sup>th</sup>, 2009
- ⑫ Ayaka Mori, Shinji Kajimoto, Hiroshi Fukumura, “PHASE SEPARATION OF WATER/2-BUTOXYETHANOL MIXTURE CAUSED BY PHOTO-ISOMERIZATION OF SPIROPYRAN”, International Conference on Photochemistry 2009, Toledo Spain, July 19<sup>th</sup>, 2009
- ⑬ Shinji Kajimoto, “Laser-induced phase separation of binary liquid mixtures: Ultrafast dynamics and its application for nano-chemistry”, Symposium on Dynamics of Molecules and Clusters, Sendai, 6th June 2009 (invited)

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.opc.chem.tohoku.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

梶本 真司 ( KAJIMOTO SHINJI )

東北大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号：80463769