

九州大学中央分析センター

72

平成13年4月

## 目 次

今月号の紹介 .....	1
分析機器解説シリーズ (70) .....	2
NMR特集 (1) —工学系分野—	
トピックス .....	17
アルミニウム合金製浮沈式生簧の損傷事故解析	
お知らせ .....	23

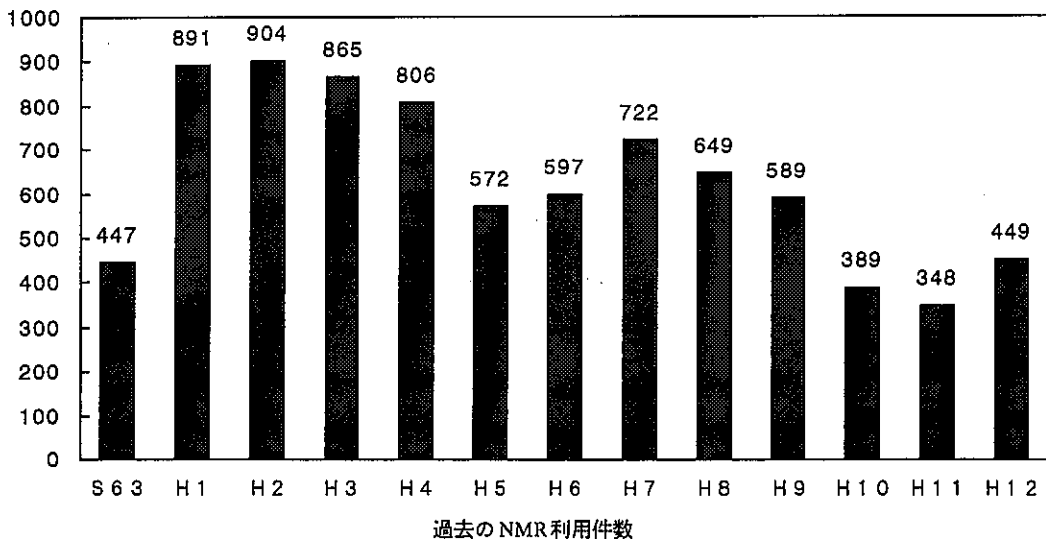
021

★ 今月号の紹介 ★

分析機器解析シリーズ (70)

工学分室所管装置であるNMRが関係の先生方のご尽力によりリプレイスされました。機器の性能等に関しては、Vol.18, No. 3号をご覧ください。この機会に今回の分析機器解説シリーズではNMR特集(1)を企画しました。工学系の分野でNMRがどのように利用されているかをご紹介します。

本センターに400MHz NMRが導入された当初は、超伝導マグネットを使用したNMRは学内では数台程度で、工学部を中心に各学部から利用されていました。近年、学部や学科にNMRが設置され始めるに従い、利用件数は減少傾向でしたが、今後は従来できなかった測定も漸次提供していく予定です。



トピックス

今回は、海洋システム工学部門の後藤先生に「アルミニウム合金製浮沈式生簀の損傷事故解析」のタイトルでご執筆いただいています。写真を数多く提供していただき、大変興味深い内容です。SEMを破壊事故解析や疲労試験解析等に利用する際に1試料につき数多くの写真を必要とする場合、新規に導入するSEMでは画像をファイルとして保存できますので便利になります。新規導入のSEMについてはお知らせの頁をご覧ください。

有機化合物の構造解析に用いるNMRの利用法  
— 応用精密化学講座の研究内容 —

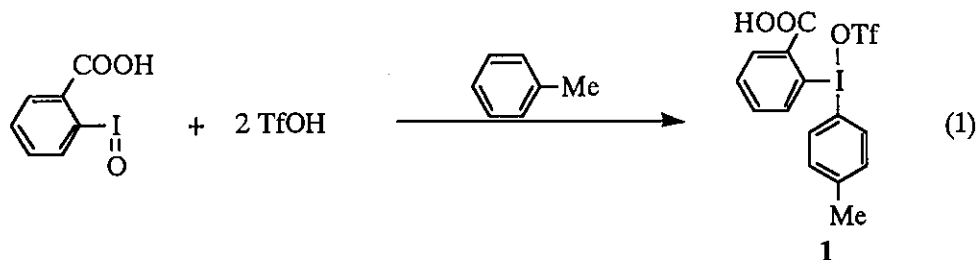
大学院工学研究院応用化学部門 (機能) 長田 憲典・藤原 祐三

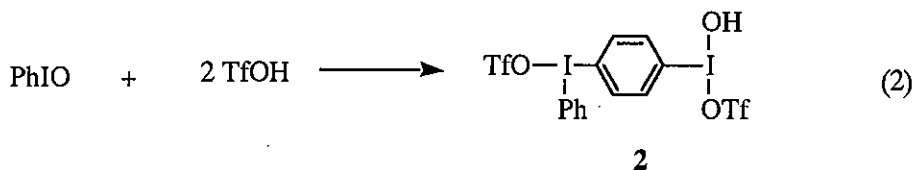
1. はじめに

NMR (核磁気共鳴) 装置は、一般に物質の同定、確認および分子構造の研究に利用されているが、そのほかにも生物化学、薬学、医療分野においても生体成分の動的変化の調査、病気の診断 (病気の発見、疾患部位の画像観察) の為の手段としても広く定着している。このような様々なNMR利用法があるなかで、本稿では、応用精密化学講座の研究紹介とともに、本講座が所有する日本電子JNM-AL300に標準装備されている<sup>1</sup>H、<sup>13</sup>C、<sup>19</sup>F-NMR測定を用いた研究の成果の一部について述べる。

2. 新規超原子価ヨウ素化合物の合成とその構造解析

通常、各々の原子のまわりに二個あるいは八個の電子をもつとき、Lewis-Langmuir原子価理論に従って化合物が安定に存在できることが知られている。しかし、十個あるいは十二個の電子をもつ安定な化合物も知られており、超原子価化合物と呼ばれている。ヨウ素原子も超原子価化合物をとる元素の一つである。この超原子価ヨウ素化合物は、酸化剤、ラジカル重合の開始剤に用いられている。また、生理活性を示すが、また生体に対する毒性が低いことから化粧品などの添加物等への応用が期待されている。そのなかで、本講座では新規な超原子価ヨウ素反応剤の開発とその有機合成反応への応用について研究している。代表的な化合物としてジアリールヨードニウム塩やアルキニルヨードニウム塩が挙げられる。その合成は次の式1,2に示す方法で行った。





得られた生成物1および2の構造解析を<sup>1</sup>H-、<sup>13</sup>C-NMRにより行った。以下に各スペクトルの帰属について述べる。

まず、生成物1の<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD)スペクトルを図1に示す。2.55ppmにトリル基のメチルプロトンがシングレットとして観測される。カルボキシルフェニル基のプロトンは、7.03, 8.40ppmにカップリング定数J=6.9Hzの二対のダブルレットおよび7.66-7.78ppmにカップリング定数J=7.1Hzのダブルダブルレットとして観測された。一方、トルエンの芳香環のプロトンは、7.55, 8.10ppmにA<sub>2</sub>B<sub>2</sub>パターンのカップリングとして観測され、カップリング定数はJ=8.0Hzの二対のダブルレットであった。生成物はオルト、メタ、パラの三種の異性体が考えられる。オルト置換体およびメタ置換体ではトリル基のプロトンが四つとも環境が異なるため複雑なスペクトルが観測されるが、得られたスペクトルは二種類しか存在していないことから、最も対称性のよりメチル基に対してパラ体でことが明らかとなった。

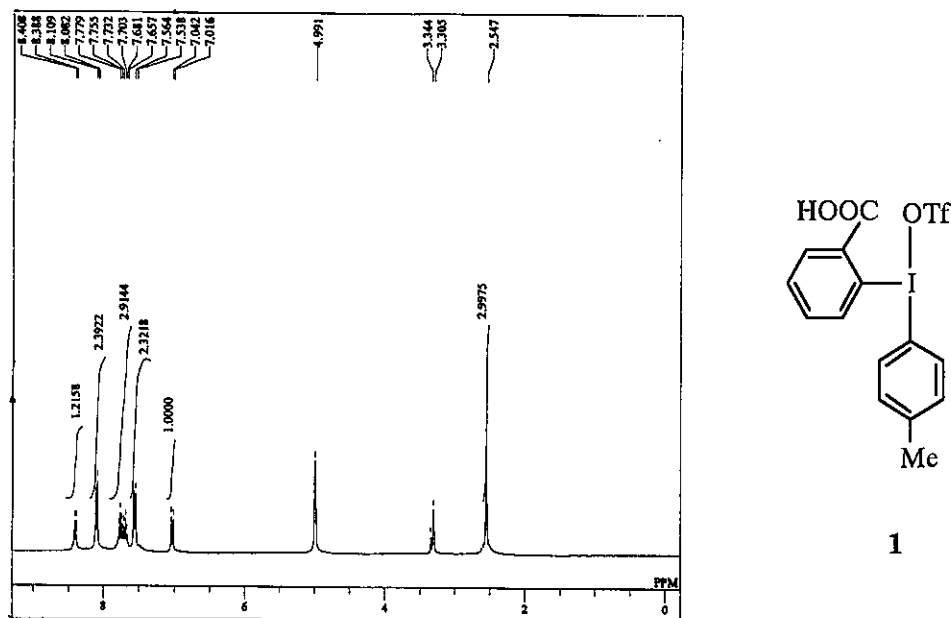


図1. 化合物1のCD<sub>3</sub>OD中の<sup>1</sup>H-NMRスペクトル

次に、生成物1の $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )スペクトルを図2に示す。このスペクトルからメチル基のシグナルが21.71ppmに観測され、超原子価ヨウ素と結合したトリル基のイプソ位の炭素については107ppmに、カルボキシルフェニル基と結合したイプソ位の炭素は115ppmという高磁場に観測された。一方、イプソ位以外の芳香環の炭素については130ppm付近に観測された。カルボキシルの炭素は、170ppm付近に観測された。

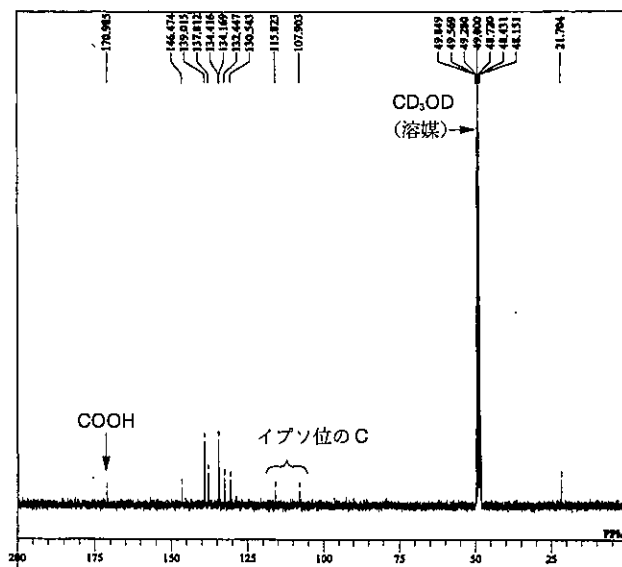


図2. 化合物1の $\text{CD}_3\text{OD}$ 中の $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトル

以上の結果からこの化合物1が上記のような構造をとっていることが明らかとなった。

また、化合物2について、 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO-}d_6$ )スペクトルを図3では芳香環由来のプロトンとしては、7.53ppmに2プロトンあり、カップリング定数 $J=7.5\text{Hz}$ のトリプレット、7.67ppmに1プロトンあり、カップリング定数 $J=7.5\text{Hz}$ のトリプレット見られる。超原子価ヨウ素原子が結合した芳香環のプロトンは8.25, 8.27および8.40ppmに2プロトンずつ観測され、カップリング定数 $J=8.4\text{Hz}$ のダブルットが見られた。このスペクトルチャートから、化合物2は非常に対称性のよいパラ置換体構造をとっていることがわかった。

次に、 $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{DMSO-}d_6$ )スペクトルを図4示す。このスペクトルより炭素数が八種類観測される。超原子価ヨウ素と結合した芳香環のイプソ位の炭素が三種類116.84, 120.19, 126.43ppmに見られた。

以上のことから上記のような1,4-フェニレン型の構造を有し超原子価ヨウ素を二個含むことが明らかとなった。

以上のように $^1\text{H-}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ により、新規な化合物に対しても水素及び炭素を既知のデータ集等を参考にすることにより帰属をおこない、生成物1,2の構造を確定することができる。

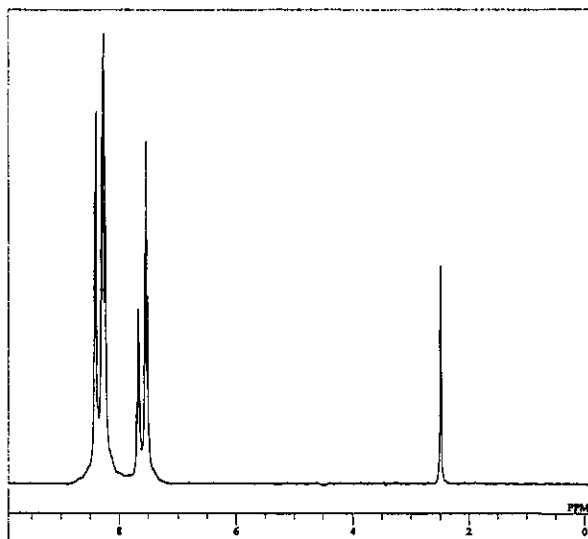


図3. 化合物2のDMSO-*d*<sub>6</sub>中の<sup>1</sup>H-NMRスペクトル

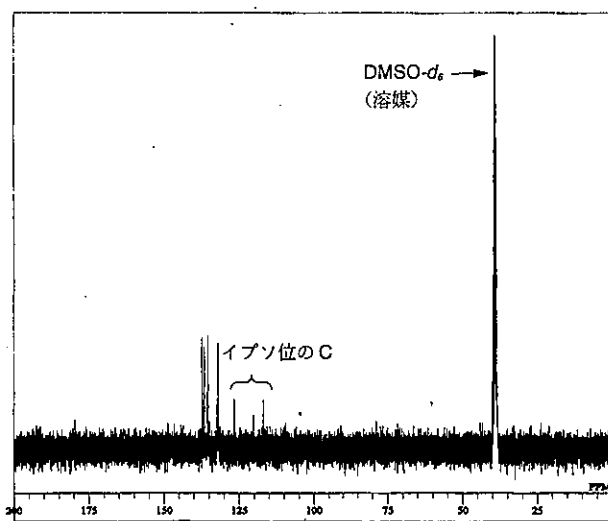
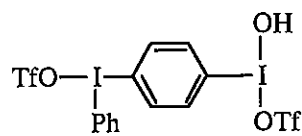


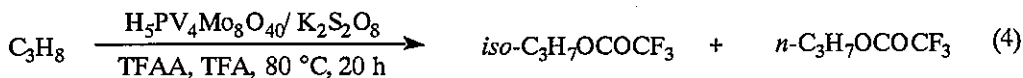
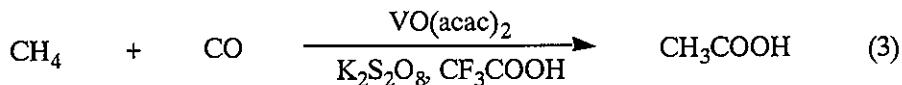
図4. 化合物2のDMSO-*d*<sub>6</sub>中の<sup>13</sup>C-NMRスペクトル

### 3. 低級アルカンのバナジウム錯体による触媒反応

#### — <sup>13</sup>C-NMRおよび<sup>19</sup>F-NMRによる反応解析 —

天然ガスは、地球上に多く存在するにもかかわらず、その反応不活性さゆえに直接的な合成反応への応用はほとんどなされていない。近年、その不活性なアルカンのC-H結合を遷移金属触媒を用いて活性化し、豊富に存在する炭化水素源を有用物質に変換する反応の開発が注目

を集めている。その中で、本講座は各種遷移金属触媒を用いる低級アルカンの C-H 結合活性化の反応を見いだしている。たとえば、トリフルオロ酢酸 (TFA) 溶媒中でバナジウム触媒を用いてメタンと一酸化炭素から酢酸を合成する反応およびバナジウム含有ヘテロポリ酸触媒を用いるプロパンからエステルへの触媒的部分酸化反応を見いだしている (式 3, 4)。



まず、バナジウム触媒を用いるメタンと一酸化炭素から酢酸の合成について、反応機構を明らかにするため、 $^{13}\text{CH}_4$  と  $\text{CO}$  および  $\text{CH}_4$  と  $^{13}\text{CO}$  を用いるトレーサー実験を行った。測定試料の調製は、反応溶液 (TFA 溶液) をそのまま NMR チューブに入れ、重水キャピラリーを用いて  $^{13}\text{C}$ -NMR 測定を行った。その結果、それぞれの反応から  $^{13}\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_3$   $^{13}\text{COOH}$  が選択的に生成していることが明らかになり、メタン ( $\text{CH}_4$ ) と  $\text{CO}$  が反応して、酢酸が生成していることが確認された。各反応条件における生成物のスペクトルを示す (図 5, 6)。これらのことより、触媒がまずメタンから水素を引き抜きメチルラジカルを与え、一酸化炭素との反応によりアセチルラジカルを経由して溶媒との反応によって酢酸を与えたものと考えられる。

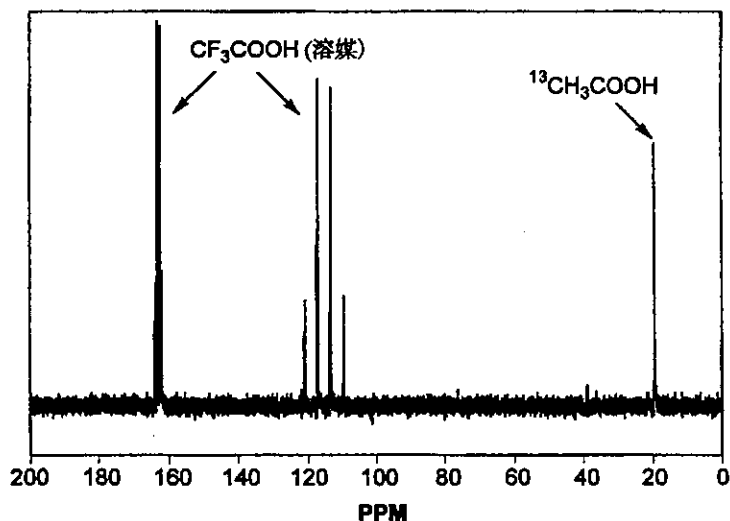


図 5. VO(acac)<sub>2</sub> 触媒による  $^{13}\text{CH}_4$  と  $\text{CO}$  の反応混合物 (トリフルオロ酢酸溶媒中) の  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトル

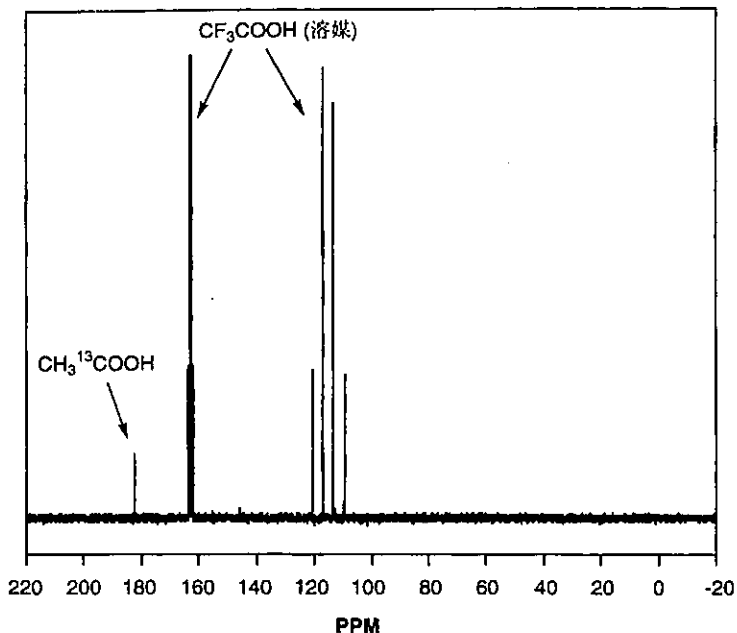


図6. VO(acac)<sub>3</sub>触媒によるCH<sub>4</sub>と<sup>13</sup>COの反応混合物(トリフルオロ酢酸溶媒中)の<sup>13</sup>C-NMRスペクトル

つぎにトリフルオロ酢酸中でバナジウム含有ヘテロポリ酸触媒を用い、無機過酸化物であるK<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>でプロパンを液相部分酸化すると、対応するトリフルオロ酢酸イソプロピルが選択的に生成することがわかった。本反応は、無水トリフルオロ酢酸を添加剤として用いると飛躍的に反応が促進される。そこで無水トリフルオロ酢酸の役割を明らかにするため、無水トリフルオロ酢酸の消費および生成物の生成速度について検討を行った。無水トリフルオロ酢酸およびトリフルオロ酢酸イソプロピルの定量については、<sup>19</sup>F-NMR測定を行った。その結果を図7に示す。

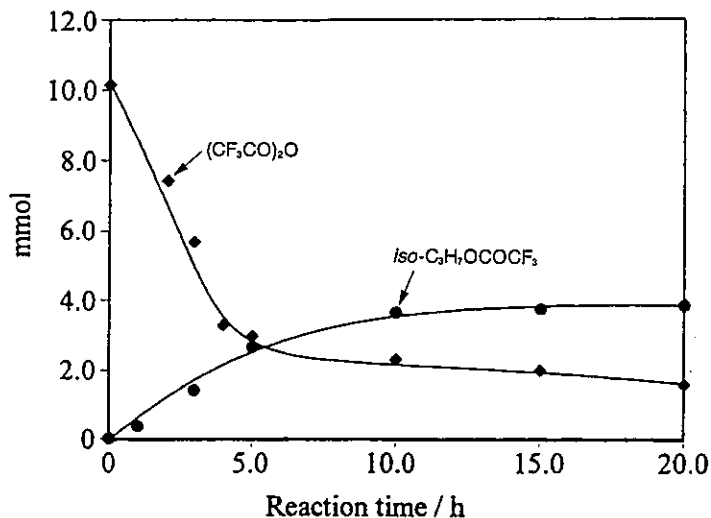


図7 無水トリフルオロ酢酸の消費および生成物の生成速度の経時変化



その結果、反応開始後4時間で大半の無水トリフルオロ酢酸が消費されており、それにともない生成物のエステル量も増加していることがわかった。このことより、無水トリフルオロ酢酸が反応に直接関与していることが明らかとなった。

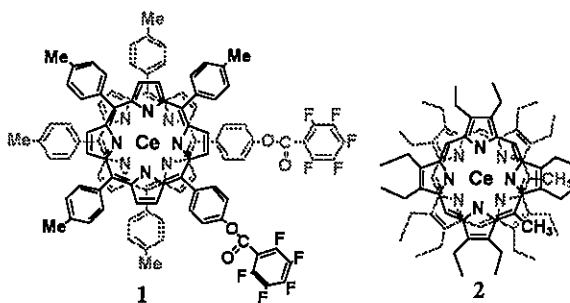
#### 4. おわりに

核磁気共鳴装置による研究対象分野は、近年基礎化学全般並びにその周辺諸科学のみならず、基礎及び臨床医学にまでわたってきている。すなわち、測定資料対象が液体だけでなく結晶、アモルファス固体、石炭、粘土鉱物、さらには実験動物や人体にまで及んできている。本稿では取り上げなかったが二次元NMRを使用することにより、構造解析にさらなる威力が発揮されている。近年DNAの解析をはじめとする生体関連物質の構造解析がマスコミ等による盛んな報道により注目されている。このような成果に寄与する核磁気共鳴装置の割合は大きいものである。すでに800MHz-NMRが作られているが、より高分解能な核磁気共鳴装置が製造され、自然界の超微視的部分の解析に役立つものと期待される。

# ダブルデッカー型ポルフィリン金属錯体の回転能の評価

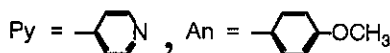
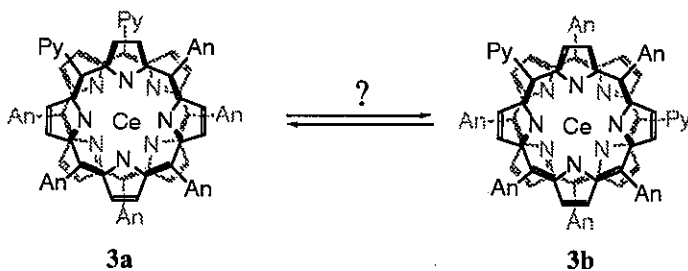
大学院工学研究院応用化学部門 (分子) 竹内 正之・池田 将・新海 征治

二つのポルフィリン環を金属で結んだダブルデッカー型あるいはサンドイッチ型ポルフィリン錯体は、その分光学的性質から、光合成活性中心のスペシャルペアーのモデル化合物として注目を集めている [1-4]。その中でも、Ce(IV)ダブルデッカー型ポルフィリン錯体は合成が比較的容易であることもあり、その分光学特性や構造化学特性が比較的詳細に研究されてきた。Buchlerらはこれまで温度可変 NMR による検討から「Ce(IV)ダブルデッカー型ポルフィリン錯体の上下のポルフィリン環は、テトラアリアルポルフィリン型であれオクタアルキルポルフィリン型であれ測定温度範囲 (100-140 °C) で NMR のプロトンシグナルが変化しないから勿論「室温でも回転しない」と結論づけていた [2]。例えば化合物 1 では  $^{19}\text{F}$  NMR からペンタフルオロフェニルの p-位の F のシグナルが 140 °C まで融合しないことから、化合物 2 ではポルフィリン meso 位のプロトンが 100 °C まで温度を上げてても完全に 1:2 の比にならないことから、回転し



ないと結論づけている。Buchlerらによる以上の議論はいずれも NMR による検討であり、NMR の TimeScale と同等の速度で回転している系については、回転するかないかをプロトンシグナルの融合などから判断できるが、それ以上に回転が遅い系は NMR からは判断できない。最近、相田らは不斉 Ce(IV)ダブルデッカー型ポルフィリン錯体を合成し、その「ラセミ化挙動」から鮮やかに上下のポルフィリン環が回転していることを示した [3]。今回、我々は以下に示す化合物 3 の回転

能について検討した。化合物 3 では、右図のように回転に伴い生じる位置異性体が全く別の化合物になる。温度可変  $^1\text{H}$  NMR スペクトルおよび HPLC を用いて上下のポルフィリン環の回転に関する証明を行った。



## VT-<sup>1</sup>H NMRによる検討

CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(-80℃~室温)あるいはCl<sub>2</sub>CDCDCl<sub>2</sub>中(室温~110℃)において化合物3におけるポルフィリンの回転能の評価を行った(400 MHz, [3] = 5 mM)。結果を Fig.1 に示す。Fig.1 から、(i)ピリジン環およびアニソール環のプロトンは、-40℃では、ダブルデッカーの金属側と外側で異なる化学シフト値を与え、60℃で完全に融合する(交換速度 760 s<sup>-1</sup> at 60℃)。(ii)一方、β-ピロールプロトンは測定温度範囲内(-40~110℃)では単一化合物(3aあるいは3bどちらかだけ、または融合したもの)の分裂を示すことはない。(iii)110℃まで昇温を行ってもβ-ピロールプロトンは融合しない。

以上の結果および Buchler ら、相田らの結果を

併せて考察すると、化合物3は測定温度範囲内で<sup>1</sup>H NMRの TimeScale より上下のポルフィリン環の回転速度の方が遅いため、β-ピロールプロトンの融合が観測されなかったものと思われる。

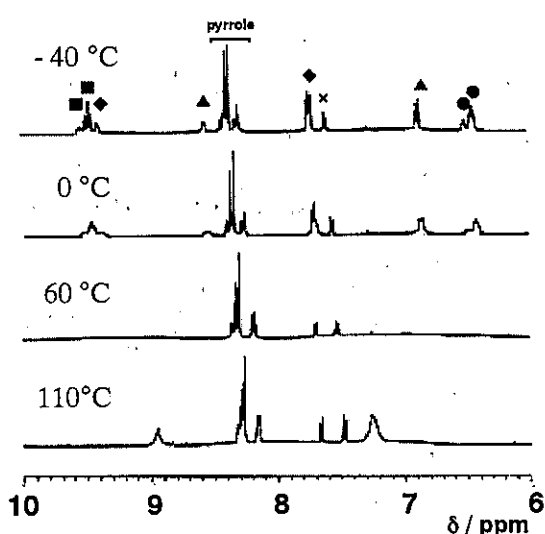
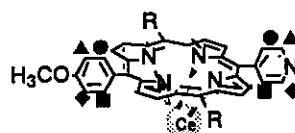


Fig. 1. VT-<sup>1</sup>H NMR spectra (400 MHz) of 3(2.0 mmol dm<sup>-3</sup>): in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (at -40 and 0℃) or in Cl<sub>2</sub>CDCDCl<sub>2</sub> (at 60 and 110℃)

## HPLCによる位置異性体の分取および異性化

化合物3のVT-<sup>1</sup>H NMRスペクトル測定の結果より、化合物の上下のポルフィリン環の回転速度はNMR(400 MHz)の TimeScale より遅いことが示唆された。低温においては位置異性体を分離できる可能性がある。そこで、HPLCによる分離条件の検索と、位置異性体3a, 3bの分取を試みることにした。位置異性体3a, 3bでは化合物の極性が大きく異なることに注目し、溶媒をCHCl<sub>3</sub>-MeOH 1:0~3:7(v/v)へと変化させながら、室温(約20℃)で分離条件を検討した。溶媒組成比をCHCl<sub>3</sub>-MeOH 3:7(v/v)と固定し、-25℃での位置異性体3a, 3bの分離を検討した結果、室温では一本であった化合物3のピークの分裂(前成分: Rt = 16.43 min 40%および後成分: Rt = 17.47 min 60%)が確認された(Fig. 2 AおよびB)。この結果は室温ではポルフィリン環の回転のために分離が不可能(実質的には単一化合物)であった位置異性体3a, 3bが、-25℃ではポルフィリン環の回転が遅くなり、別化合物として扱うことが出来ることを示唆している。

カラム温度を-25℃に保ったまま、2つのピークの分取と異性化を試みた。前成分の立ち上がりからピークトップまでを液体窒素浴に付けたナス型フラスコに分取した(Fig. 2 C)。得られたサンプル溶液を濃縮し再度-25℃で分析を行った(Fig. 2 D)。この操作の間にも異性化が観測さ

れたものの  $R_t = 16.43 \text{ min}$  が 65 %,  $R_t = 17.47 \text{ min}$  が 35% の比で得られた。

このサンプルを  $20^\circ\text{C}$  の恒温槽につけ 3 時間放置した後、サンプルを再度  $-25^\circ\text{C}$  で分析を行った (Fig. 2 E)。Fig. 2 E で得られたクロマトグラムは Fig. 2 C のものと完全に一致した。

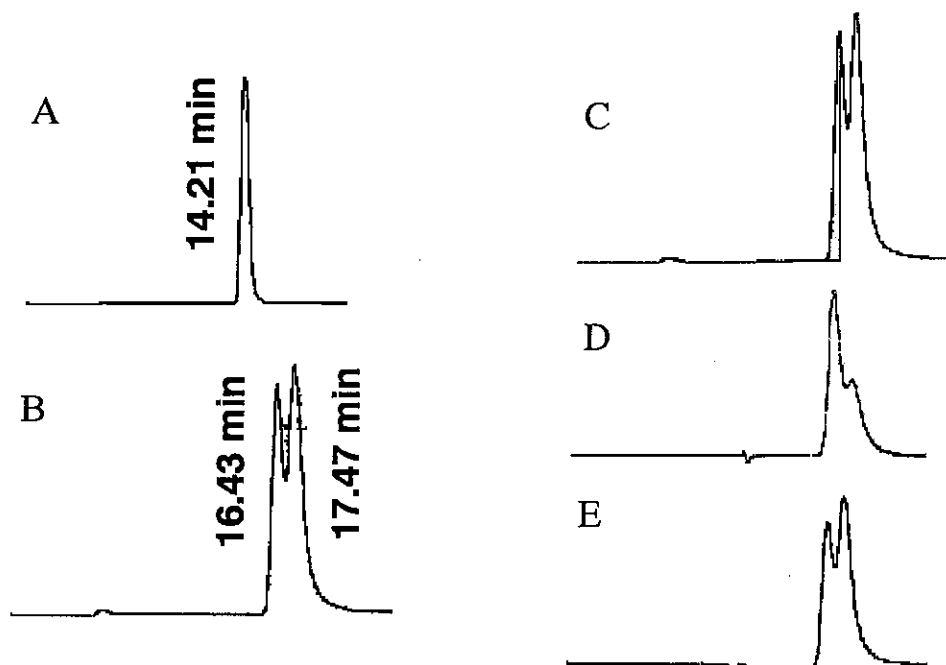


Fig. 2. HPLC chromatograms of 3 : column, ODS ( $5 \times 250 \text{ mm}$ ) ; mobile phase,  $\text{CHCl}_3$ -MeOH 3 : 7(v/v); detection 400 nm : (A) at room temperature, (B) at  $-25^\circ\text{C}$ , (C) the shadowed area was collected at  $-25^\circ\text{C}$ , and (E) the same sample after keeping at  $20^\circ\text{C}$  for 3 h.

室温では単一化合物であった化合物 3 は、 $-25^\circ\text{C}$  では上下のポルフィリン環の回転が二つの異性体が分離できるほどに遅くなり、異なる保持時間を示したものと思われる。さらに上記の異性体はそれぞれ分取することが可能であったが、今回の分離条件では完全に分取することはできなかった。しかしながら、分取成分 (前成分:  $R_t = 16.41 \text{ min}$  65% および後成分:  $R_t = 17.50 \text{ min}$  35%) を、再び  $20^\circ\text{C}$  で 3 時間放置すると元の化合物成分比 (前成分: 後成分 = 2 : 3) に戻り、さらに室温で分析するとやはり 1 成分となった。

上記の結果から、化合物 3 は 3a と 3b の混合物であること、つまり上下のポルフィリンは回転していることが示された。今後、Ce(IV) ダブルデッカー型ポルフィリン錯体のポルフィリン環の回転を利用した分子認識系の構築あるいは Ce(IV) ダブルデッカー型ポルフィリン錯体を Rotating Module として見なした「分子機械」への応用が期待される。

<参考文献>

- [1] a) J. W. Buchler, M. Nawra, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2830; b) J. W. Buchler, A. De Cian, J. Fischer, P. Hammerschmitt, J. Löffler, B. Scharbert, R. Weiss, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 2219; c) J. Jiang, K. Machida, E. Yamamoto, G. Adachi, *Chem. Lett.* **1991**, 2035; d) J. Jiang, K. Machida, G. Adachi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, *65*, 1990; e) J. Jiang, K. Machida, G. Adachi, *J. Alloys. Comp.* **1993**, *32*, 950; f) O. Bilsel, J. Rodriguez, D. Holten, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 3508; g) E. M. Davoras, G. A. Spyroulias, E. Mikros, A. G. Coutsolelos, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 3430,
- [2] a) J. W. Buchler, V. Eiermann, H. Hanssum, G. Heinz, H. Ruterjans, M. Schwarzkopf, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 589; b) J. W. Buchler, G. Heinz, *ibid.* **1996**, *129*, 201; c) J. W. Buchler, G. Heinz, *ibid.* **1996**, *129*, 1073.
- [3] K. Tashiro, K. Konishi, T. Aida, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 856.
- [4] K. Tashiro, T. Fujiwara, K. Konishi, T. Aida, *Chem. Commun.*, **1998**, 1121.

# フォトクロミックジアリールエテンを用いた 磁氣的相互作用の光スイッチング

大学院工学研究院応用化学部門（機能）松田 建児・入江 正浩

## 1. はじめに

フォトクロミック分子は、光照射により可逆に分子構造・電子構造を変えるため分子レベルのスイッチングデバイスとして用いることができる<sup>1)</sup>。また有機ラジカルや遷移金属などの不対電子に由来する電子スピンを $\pi$ 共役系の中に配置すると、そのスピンは互いに $\pi$ 共役系を通して相互作用する<sup>2)</sup>。そこで我々は、相互作用を担う $\pi$ 共役系にフォトクロミック分子を組み込むことによって、磁性の光スイッチングを行なうことを目的として研究をすすめている。ここでは、ジアリールエテンをスピнкаップラーとした分子磁性の光スイッチングを目的として、有機ラジカルを有するジアリールエテン誘導体の合成、物性について検討した(図1)。開環体は、 $\pi$ 共役系のトポロジーが相互作用がOFF状態を取る条件を満たしているのに対して、閉環体では、相互作用がON状態を取る条件を満たしている。このような研究をすすめる過程において、分子設計した化合物を設計どおりに合成することは、非常に重要なポイントである。本研究では化合物同定のために中央分析センターの超伝導核磁気共鳴装置(JEOL GSX-400型、400 MHz)を用いて同定を行なった。

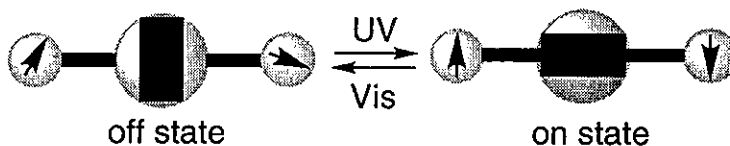


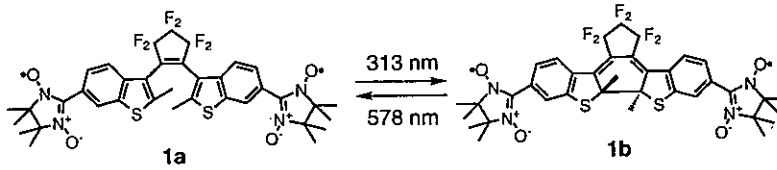
図1 ジアリーエテンによる磁性の光スイッチング

## 2. 光スイッチングの検証<sup>3-5)</sup>

ニトロニルニトロキシドを2個、ジベンゾチエニルエテンに配したジラジカル **1a** を合成した。酢酸エチル溶液中で開環体 **1a** は紫外光により閉環体 **1b** に、**1b** は可視光により **1a** にそれぞれ変換率100%で可逆に相互変換された(図2)。可視域に吸収を持つニトロニルニトロキシドが存在してもジアリールエテンの開、閉環反応は進行することが分かった。閉環反応、開環反応の量子収率はラジカル置換基の無い場合と比べてそれぞれ1/8、1/280と小さくなっていった。閉環体 **1b** ではキノイド構造との共鳴安定化があるために開環反応の量子収率が小さく抑えられたと考えられる。

**1a** は濃青色結晶、**1b** は黒色結晶として得られた。両異性体の構造をX線結晶構造解析により決定した。開環体 **1a** ではベンゾチエニル環とシクロペンテン環が86.4°と直交しているのに対

して閉環体 **1b** では分子は平面であった (図3)。ベンゾチオフェン環とニトロニトロキシドの二面角はどちらの場合も  $30^\circ$  程度であり、この部分での違いはなかった。



次に両異性体の磁性を、磁化率測定、ESR 測定によりキャラクター化し、SQUID による磁化率の温度依存性の測定の結果、開環体 **1a** では分子内磁氣的相互作用は  $2J/k_B = -2.2\text{K}$  とほとんどなかったのに対して、閉環体 **1b** では分子内磁氣的相互作用は  $2J/k_B = -11.6\text{K}$  と大きくなった (図4)。室温、ベンゼン溶液中の ESR スペクトルは両異性体とも9本線であった。MTHFマトリクス中での低温 ESR 測定では二つのスピン間の双極子相互作用に由来する微細構造が確認され、シグナル強度の温度依存性は磁気測定により得られた交換相互作用の値を用いて合理的に説明された (図5)。以上の実験より、分子内磁氣的相互作用の光スイッチングが実現していることが明らかとなった。

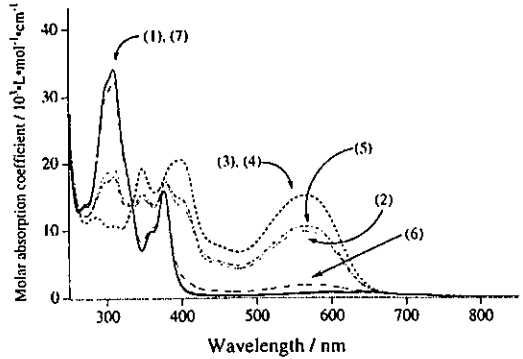


図2 フォトクロミック反応による **1a** の吸収スペクトル変化 (酢酸エチル溶液、 $1.7 \times 10^{-5}\text{M}$ )  
 1) 初期状態 2) 313nm 光を1分照射 3) 5分照射  
 4) 10分照射 5) 578nm 光を5分照射 6) 30分照射  
 7) 60分照射

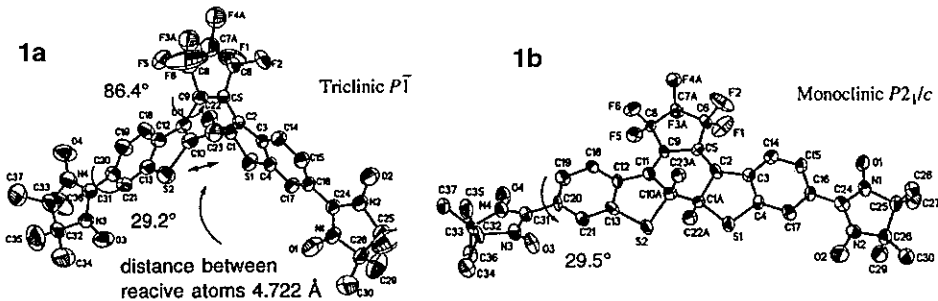


図3 開環体 **1a**、閉環体 **1b** の ORTEP 図

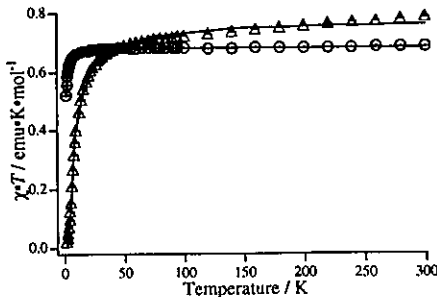


図4 ジラジカル **1a** (○)、**1b** (△) の  $\chi T$ - $T$  プロット

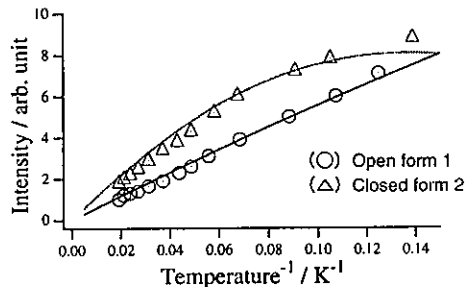
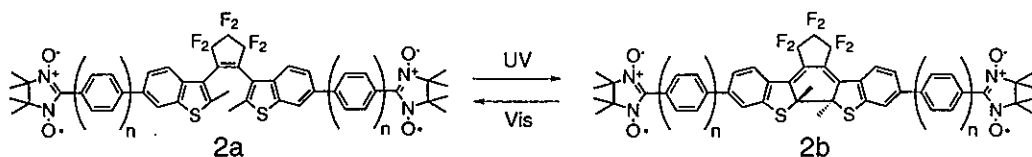


図5 ジラジカル **1a** (○)、**1b** (△) の ESR シグナル強度の温度依存性 (Curie プロット)

### 3. ESR での detection<sup>9)</sup>

上記の開環体 **1a**、閉環体 **1b** の室温、ベンゼン中の ESR スペクトルは、どちらも等価な 4 個の窒素のハイパーファインカップリングによる 9 本線となった。これは、開環体 **1a** でも超微細結合定数より十分大きな交換相互作用が働いているためだと考えられる。そこで、先ほどの **1a** に *p*-フェニレ



ン基をスペーサーとして導入した **2a**( $n=1, 2$ ) の分子を合成し、その挙動に付いて調べることにした。

開環体 **2a**( $n=1$ ) は 313nm の紫外光により閉環体 **2b**( $n=1$ ) に、**2b**( $n=1$ ) は 578nm の可視光で **2a**( $n=1$ ) にそれぞれ変換され、可逆なフォトクロミズムを示した (図 6)。分取した閉環体との比較により、光定常状態での変換率は 99% であることが分かった。この系でも閉環体にキノイド構造の寄与があり、そのため高い閉環体への変換率を示すと考えられる。

開環体 **2a**( $n=1$ ) をベンゼン溶液とし ESR キャビティー中で光照射を行い、フォトクロミズムに伴う ESR スペクトル変化を追跡した (図 7)。開環体 **2a**( $n=1$ ) は、複雑な 15 本線を示し、交換相互作用が超微細結合定数と同程度であることを支持している。366nm の紫外光を照射すると直ちに強い 9 本線のスペクトルが現れ、光定常状態のスペクトルは 9 本線であり、交換相互作用の値は超微細結合定数よりも十分大きいことを示している。開環体由来のシグナルは光定常状態では観測されず変換率が非常に高いことを反映している。光定常状態に達した試料に対して、520nm 以上の可視光を照射すると元の開環体のスペクトルに戻った。開環体 **2a**( $n=1$ ) では小さかった交換相互作用が閉環体 **2b**( $n=1$ ) で大きくなり、その変化を ESR スペクトルで検出できた。スペクトルのシミュレーションの検討により、開環体と閉環体で 30 倍以上の交換相互作用の変化があることが分かった。また、スペ

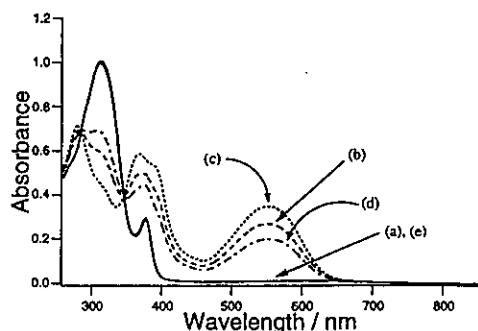


図 6 フォトクロミック反応による **2a** の吸収スペクトル変化 (酢酸エチル溶液、 $1.3 \times 10^{-5}$  M)  
 a) 初期状態 b) 313nm 光を 2 分照射 c) 10 分照射  
 d) 578nm 光を 2 分照射 e) 20 分照射

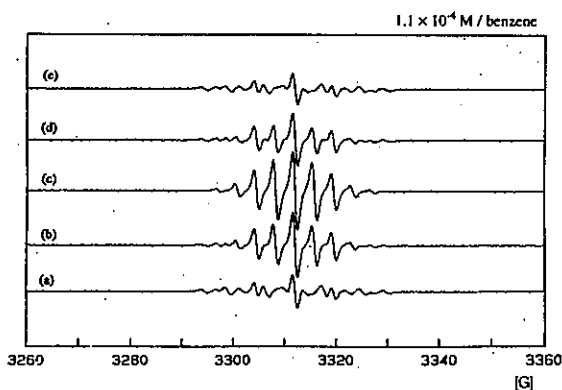


図 7 フォトクロミック反応による **2a** の ESR スペクトル変化 (ベンゼン溶液、 $1.1 \times 10^{-4}$  M)  
 a) 初期状態 b) 366nm 光を 1 分照射 c) 4 分照射  
 d) >520nm 光を 20 分照射 e) 50 分照射



クトルの2回積分の大きさは開環体 **2a**(*n*=1)と閉環体 **2b**(*n*=1)で完全に一致し、スピンは生成も消滅もしていないことがわかった。*p*-フェニレン基のスペーサーにより、交換相互作用の強度を調節し、超微細相互作用と同程度にし、交換相互作用の光スイッチがESRで観測できるようになった。

#### 4. フォトクロミズムにおける開殻系の効果<sup>7)</sup>

続いて*p*-フェニレンのスペーサーを2個にした化合物 **2a**(*n*=2)についても検討を行なった。**2a**(*n*=2)も紫外光と可視光で可逆なフォトクロミズムを示したが、313nm光を照射中の光定常状態の変換率は87%であり、キノイド構造の寄与が小さくなっていることが明らかとなった。閉環体の吸収極大波長は**1b**で565nm、**2b**(*n*=1)で553nm、**2b**(*n*=2)で548nmと共役長が長くなると短波長化する特異な性質を示すことが明らかとなった。ラジカルを取り除いた化合物では共役長が長くなるに従って、吸収極大波長は523nmから549nmと長波長化し、*p*-フェニレンのスペーサーを2個にすると開殻系の効果は吸収極大波長の点からはなくなっていることが分かった。また、閉環、開環反応量子収率を調べたところ、ジアリールエテン部分とラジカル部分の距離が遠くなるに従って、閉環、開環両反応とも量子収率が増加することが認められた。また、開環反応量子収率(60倍)は閉環反応(3倍)に比べて顕著な増加を示し、閉環体におけるキノイド構造との安定化の存在によって説明できた。

ESRスペクトルのスイッチングは*p*-フェニレンのスペーサーを2個にした化合物 **2a**(*n*=2)についても観測でき、シミュレーションとの比較から交換相互作用*J*の値を決定することができた。その結果を下の表1に示す。

表1 ジアリールエテンによる交換相互作用の光スイッチング

	open-ring form isomer		closed-ring form isomer	
	ESR line shape	$ 2J/k_B K $	ESR line shape	$ 2J/k_B K $
<b>1</b>	9 lines	2.2	9 lines	11.6
<b>2 (n=1)</b>	15 lines	$\begin{cases} 1.2 \times 10^{-3} \\ < 3 \times 10^{-4} \end{cases}$	9 lines	>0.04
<b>3 (n=2)</b>	5 lines	$< 3 \times 10^{-4}$	distorted 9 lines	0.010

#### 文 献

- 1) M. Irie, Ed. *Chem. Rev.* **2000**, issue 5, thematic issue on "Photochromism: Memories and Switches".
- 2) O. Kahn, "Molecular Magnetism," VCH, New York, **1993**.
- 3) K. Matsuda and M. Irie, *Chem. Lett.* **2000**, 16.
- 4) K. Matsuda and M. Irie, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 2577.
- 5) K. Matsuda and M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7195.
- 6) K. Matsuda and M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8309.
- 7) K. Matsuda and M. Irie, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, in press.

## アルミニウム合金製浮沈式生簀の損傷事故解析

大学院工学研究院海洋システム工学部門 後藤 浩二

### 1. はじめに

中央分析センター工学分室からの、センターニュース「トピックス」原稿執筆の依頼を了解したものの、普段は中央分析センターと縁遠いだけに、何を書けばよいかと戸惑いがありました。私が所属する研究室のテーマの中でセンターニュースの原稿に少しでも向いているものは何かと考えてみたところ、センターにも設置されているSEMを利用した研究で、かつ幅広い読者向きであると考えられる、「アルミニウム合金製浮沈式生簀の損傷事故解析」について、ここで紹介させていただく事にしました。

### 2. 浮沈式生簀の概要

近年、資源管理型漁業の一環としての養殖が盛んに行われているが、使用される生簀にも改良が加えられている。生簀による養殖では、

- a) 赤潮による養殖魚の死滅。
- b) 台風等により引き起こされた波浪荷重に起因する生簀の崩壊の結果としての、養殖魚の逃避。

により、時には数億円の経済的損失が発生する。これら为了避免するために、生簀をしばしば移動させることがあるので、生簀本体の重量をできるだけ軽減しておくことが望ましい。また、生簀の移動には、生簀全体の定点保持を解消する作業等が必要となるため、移動回数をできる限り少なくする事も要求される。特にb)に関しては、生簀を海面下に沈めることで本体に作用する波浪荷重を低減できるため、浮沈可能な生簀の開発が望まれている。

従来型の生簀は、構造部材が鋼、浮体が発砲スチロールで製作されているため、簡単に海面下へ沈下させることは難しい。また、供用後1、2年程度で鋼構造部分は腐食のために取り替えを行う必要があり、耐食性の向上も要求されている。

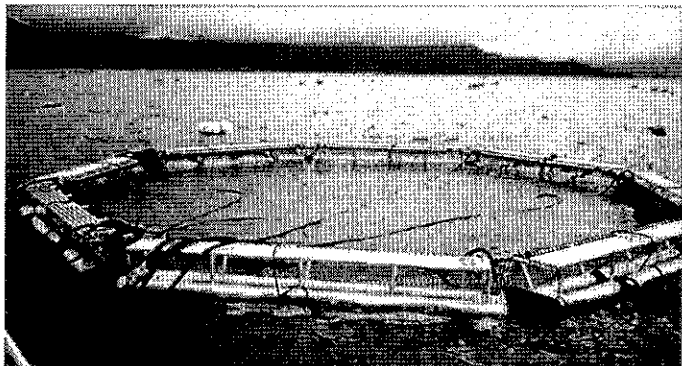


写真1 海上に設置された生簀

以上のような現状を考慮して、アルミニウム合金 (A5052) 製の浮沈式生簀が開発された。写真1は海上設置された生簀である。この生簀の水上部は正八角形に近い形状であり、辺に相当する部分は4本のアルミ合金パイプで製作されており、これらパイプがバラスタングの役割を果たすことで浮沈動作を行う。同じアルミ合金で製作されたジョイント部は比較的柔構造であり、取り替えの容易さからもこの部分から損傷するように設計された。ジョイント部の様子を写真2に示す。

この生簀は試作品であり、平成11年に大分県南海部郡鶴見町沖（豊後水道）に設置され、浮沈性能や強度などの実証実験が行われたが、設置後から約半年という比較的短期間で、ジョイント部に損傷が確認されたため、損傷原因の調査が実施された。



写真2 海中から撮影したジョイント部の様子

### 3. 生簀に作用したせん断力・曲げモーメントの推定

生簀に作用した外力を詳細に推定するには、波浪中での生簀の運動を考慮した数値解析手法を用いる必要があるが、生簀を八角形のコラム結合体と見なせば、材料力学における梁の曲げ理論により、波浪中の生簀に作用したせん断力および曲げモーメントを簡易的に推定できる。

計算の詳細は割愛するが、生簀の一辺は4本の円管パイプから構成されている事も考慮すると、波浪中でのせん断力および曲げモーメント分布は波高（波の最大高さとも最小高さの差、振幅の2倍）に応じて、図1~図3のように推定される。なお、図1~図3の表示に関する座標系を図4に示した。図4から分かるように、全体構造の対称性を考慮して、生簀の1/4を取り出した解析が実施された。

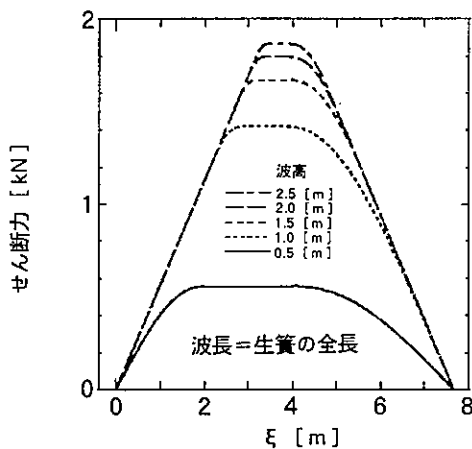


図1 せん断力分布(生簀の辺に沿った)

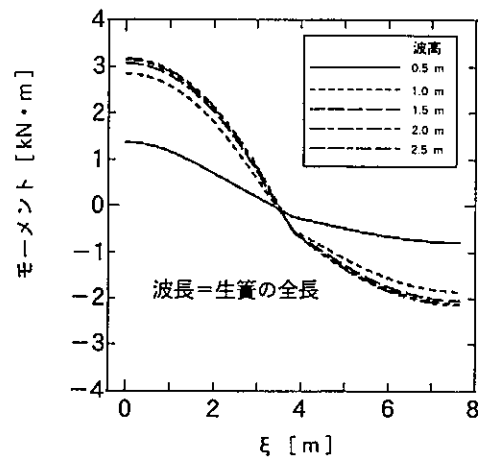


図2 波方向の曲げモーメント分布(生簀の辺に沿った)

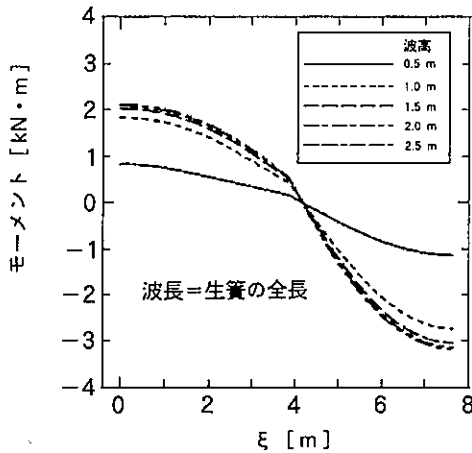


図3 波垂直方向の曲げモーメント分布  
(生簧の辺に沿った)

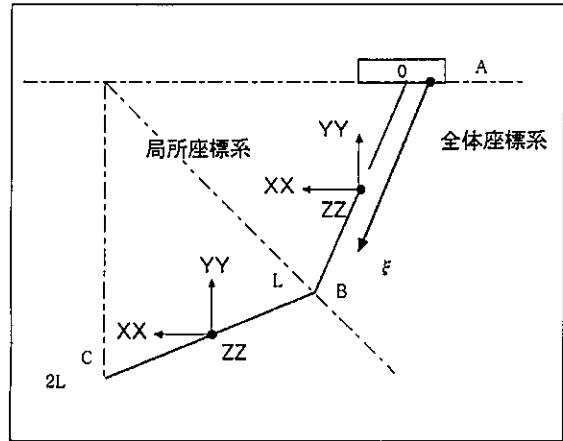


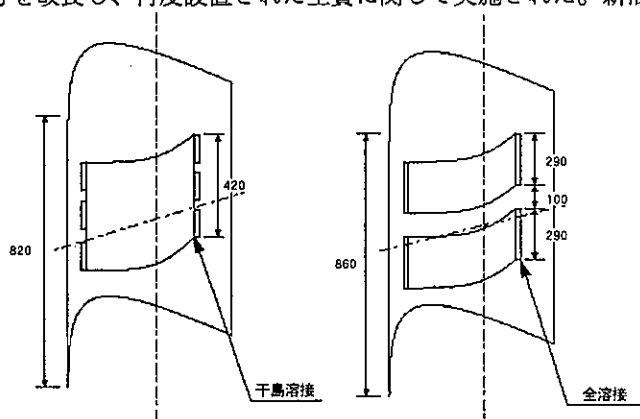
図4 生簧に関する座標系

ここで、波高がある程度大きくなると曲げモーメントが一定の値に収束していく傾向を示しているが、これは波高の増加により生簧の全断面が没水する事に起因している。

#### 4. 通常の家象条件下での作用応力の測定

3.の計算結果は、波長を生簧の最大対角線長さ(9880mm)に設定した場合の結果である。これは強度的に最も厳しい場合を想定している(船舶の設計でも同様な波長を仮定して設計する事が多い)。しかしながら、これは強度的には最も厳しい設定であるため、3.の結果を用いて損傷までの期間を推定すると短期間すぎる結果を得ることになる。

そこで、生簧に通常の家象条件下で作用する応力振幅を調査するため、海上に敷設された生簧にひずみゲージを貼り、作用ひずみ振幅の計測を行った。なお、ひずみ計測は、損傷事故後に強度を増すようにジョイント部分を改良し、再度設置された生簧に関して実施された。新旧ジョイント部の構造の差を図5に模式的に示す。また、ひずみゲージを貼付したジョイント部の様子を写真3に示す。ひずみ振幅計測結果から応力振幅を求めたが、最大の応力振幅も材料の降伏応力の1/20程度の値であった。



(a) 損傷ジョイント (b) 改良ジョイント

図5 新旧ジョイントの構造様式の比較

次に、損傷ジョイントの当該箇所には作用した応力振幅を推定した。新旧ジョイントに単位モーメントを作用させた弾性FEM解析により、破断面位置における破断面垂直方向応力を計算した結果、増厚と構造様式の変更により、同じ外力条件下での生じる応力は約1/20に低下する事が判明した。

そこで、簡易的ではあるが、損傷ジョイントには改良型ジョイントの20倍の応力が作用したと見なし、損傷ジョイントへの作用応力振幅を推定した。この結果、き裂損傷が生じた箇所には、通常

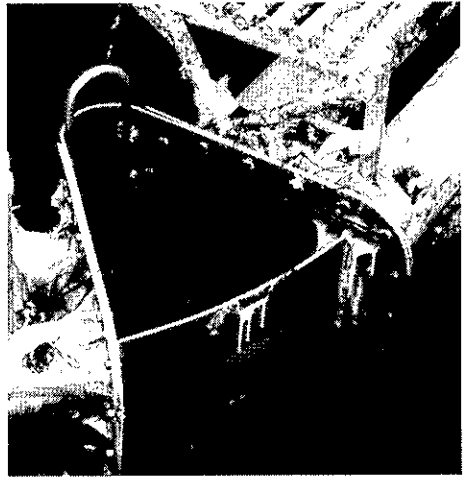


写真3 ひずみゲージを貼付したジョイント部

の海象条件の時であっても、降伏点レベルの応力が生じていたと推定された。この結果は、海上設置後の比較的短期間でも損傷事故を生じる可能性を有していた事を示唆している。

## 5. 破面観察

破断面のSEM観察を行うと、破断面形態から破壊の種類を推定することが可能な場合が多いので、SEM観察を実施して破壊の種類を調査した。

損傷部分は角回し溶接止端部より約170mmき裂が進展しており、溶接止端部から10mmと135mm~145mmの部分を取り出し、前者は15ヶ所、後者は4ヶ所についてSEM撮影を実施した。後者の部分には、肉眼でビーチマーク（疲労破壊断面の巨視的な模様）が確認された。撮影は板厚方向に1.5mm、板の長さ方向については1.25mmの間隔で実施した。最初に低倍率（×2000）で観察し、ストライエーション（疲労破面を特徴づける微視的な模様）らしき破面が観察された箇所を高倍率（×5000または×8000）で詳細に観察した。SEM写真の例を写真4-1から写真4-4に示す。

観察されたストライエーションの間隔は約 $1\mu\text{m}$ であった。ストライエーション間隔は疲労き裂が1サイクル伝播した時のき裂進展量、すなわちき裂伝播速度に相当する。SEM観察結果からき裂伝播速度を推定すると、き裂伝播速度は約 $1.0 \times 10^{-6} [\text{m}/\text{cycle}]$ であったと推定される。また、このき裂伝播速度は比較的高速である上に、ストライエーションは低サイクル疲労（破断までの荷重の繰り返し数が少ない）の場合に明瞭に観察されることが多い事も考慮すると、この生簧の損傷事故は波浪荷重による低サイクル疲労破壊であると推定できる。

## ★★★ お 知 ら せ ★★★

### 1. 第19回中央分析センター講演会報告

上記の講演会が平成13年3月5日、中央分析センター共同利用室にて午後2時より開催されました。演題と講師及び座長は以下の通りです。

- ・「ファインマンラチェットモデルに関する話題」

総合理工学研究院・坂口英継助教授

座長：坂下助教授（中央分析センター）

### 2. 新設装置の紹介

#### (1) 新規所管装置（工学分室）

- 型 式：島津製作所製走査電子顕微鏡 SS-550S
- 分 解 能：3.5nm(30kV)
- 倍 率：× 20~300,000
- 加 速 電 圧：0.5~30kV(10V ステップ可変)
- 試料サイズ：φ 125nm まで全領域観察可能
- 試料ステージ：ユーセントリック 5軸モーターステージ
- 電 子 銃：プリセンタード Wヘアピンフィラメント
- OS : 日本語 Windows NT
- 画像保存形式：TIFF, BMP, JPEG, ASCII
- 設 置 場 所：中央分析センター工学分室 120D 号室

#### (2) 新規登録装置

- 型 式：単結晶高速自動 X線構造解析装置 Bruker SMART APEX
- 装 置 性 能：複雑な錯体等の有機化合物の構造を高感度、高精度で短時間のうちに解析することが可能
- 設 置 場 所：中央分析センター工学分室 217号室
- 管 理 講 座：工学研究院応用化学分子部門久枝研究室
- 装置管理者：久枝 良雄 教授
- 装置責任者：嵩越 恒 助手
- 利 用 料 金：50,000 円/件

- 型 式：高分解能走査型電子顕微鏡 S-5200  
装置の性能：分解能 0.5nm at 30kV  
試料サイズ 5mm × 9.5mm × 3.5mmH  
冷陰極電界放出形電子銃  
インレンズ方式  
設置場所：中央分析センター工学分室 120C号室  
管理講座：工学研究院応用化学機能部門北條研究室  
装置管理者：北條 純一 教授  
装置責任者：上原 雅人 助手  
利用料金：20,000円/件
  
- 型 式：固体高分解能 NMR 装置 JNM-CMX300CP  
装置の性能：使用周波数 300MHz  
測定核種 1H~31P  
回転数 3kHz  
設置場所：中央分析センター工学分室 118号室  
管理講座：工学研究院応用化学機能部門北條研究室  
装置管理者：北條 純一 教授  
装置責任者：榎本 尚也 助教授  
利用料金：10,000円/件
  
- 型 式：超伝導核磁気共鳴吸収装置 AVANCE500  
装置性能：二次元、多核、温度変化測定が可能  
設置場所：中央分析センター工学分室 116号室  
管理講座：工学研究院応用化学分子部門久枝研究室  
装置管理者：久枝 良雄 教授  
装置責任者：鳶越 恒 助手  
利用料金：1,000円/件（特殊測定は別料金）