

平成25年度
若狭研究室 夏の研究会
[第21回]

2013年8月31日・9月1日
長野県 上諏訪温泉 油屋旅館

参加者

坂口 喜生 (理研)

若狭研究室OB

石井 伸治

前山 智明

松井 弘貴

若狭研究室

若狭 雅信 (教授)

矢後 友暁 (助教)

村田 龍太郎 (D1)

石井 裕也 (M2)

吉岡 隼人 (M2)

貝瀬 眞菜 (B4)

高篠 鮎人 (B4)

発表プログラム

1. ゲルマノンの発生を目指したゲルモキサンの光化学
貝瀬 眞菜
2. ラジカルの発生を目指したMFEプローブの開発
高篠 鮎人
3. イオン液体中の電子移動反応に対する磁場効果
石井 裕也
4. イリジウム錯体を用いた有機EL素子の
発光に対する磁場効果と発光機構の解明
吉岡 隼人
5. ヘキサアリアルビスイミダゾール類の
フォトクロミック反応の研究
村田 龍太郎
6. 光化学反応によって誘起される
時間分解ファラデー回転信号検出の試みII
矢後 友暁

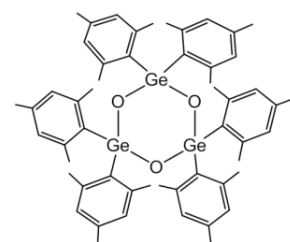
ゲルマノンの発生を目指したゲルモキサンの光化学

B4 貝瀬真菜

【序論】ゲルマノンとは、ケトンの炭素原子をゲルマニウム原子に置き換えた化合物である。ゲルマニウム - 酸素間の分極により不安定な化合物であるため、合成は難しいものとされていた。ところが、2012 年に松尾らが Eind 基を持つゲルマノンの合成及び単離に成功した[1]。Eind 基のかさ高さにより求核攻撃を受けにくく、安定に存在できるのだが、Ge=O 結合特有の反応性は未だ解明されていない。

また、エーテルの炭素原子をゲルマニウム原子に置き換えた化合物に光照射をすると、Ge-O 結合が切断されることが知られている[2]。

以上の研究を踏まえて、本研究では、環状のゲルモキサン（図 1）に光照射をして Ge-O 結合を切断することにより、ゲルマノンが発生するかを検討した。また、ゲルモキサンの光化学の解明を目指した。

図 1. (Mes₂GeO)₃

【実験】Grignard 反応により、ゲルモキサン(Mes₂GeO)₃を合成した。合成したゲルモキサンの THF 溶液（1 mM）にキセノンランプを照射し、成分の経時変化を GC-MS で観測した。また、同じ濃度の THF 溶液を用いてナノ秒過渡吸収の測定を行った。励起光は Nd:YAG レーザーの第 4 高調波、プローブ光はキセノンフラッシュランプを用いた。次に、ラジカル捕捉剤としてクロロホルムを加えた溶液についても同様に過渡吸収を測定した。それぞれの試料は、測定前に十分にアルゴン脱気を行った。

【結果と考察】図 2 は、試料に光照射したときの GC チャートの経時変化を表している。55 分付近のピークは原料のゲルモキサンであり、照射時間が長くなるにつれピークが減少していることから、光分解が生じたことが分かる。30 分近くに見られるピークは、MS チャートから、原料のゲルモキサンからメシチル基が 1 つ抜けた化学種のピークと帰属した。

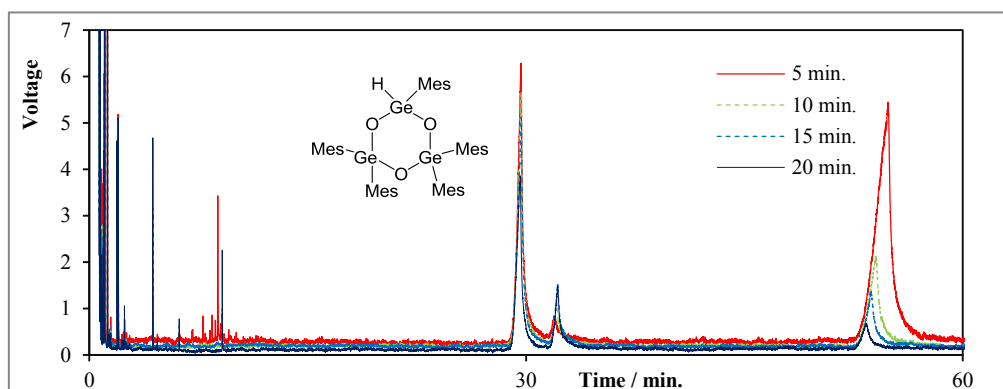
図 2. (Mes₂GeO)₃ THF 溶液（1 mM）へ光照射したときの成分の経時変化

図3の過渡吸収スペクトルを見ると、320 nm、360 nm、520 nm に特徴的なピークがある。このことは、光照射により生成物が発生したことを意味する。320 nm における減衰曲線の解析を行ったところ、速度定数は $k=2.94 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ であることが分かった。今までの研究より、観測された 320 nm、360 nm のピークはそれぞれゲルミルラジカル (Ge^\cdot)、ゲルモキシラジカル (GeO^\cdot) の吸収だと考えられる。また、520 nm のピークはゲルミレン ($\text{Ge} :$) の吸収だと帰属できる[2]。

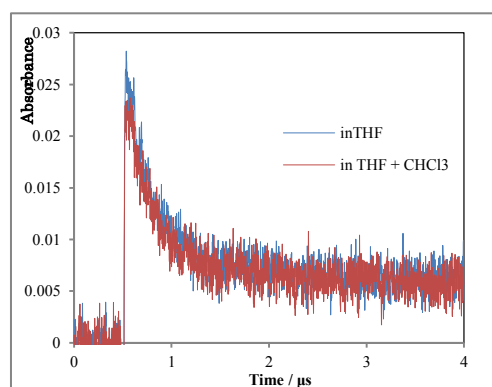
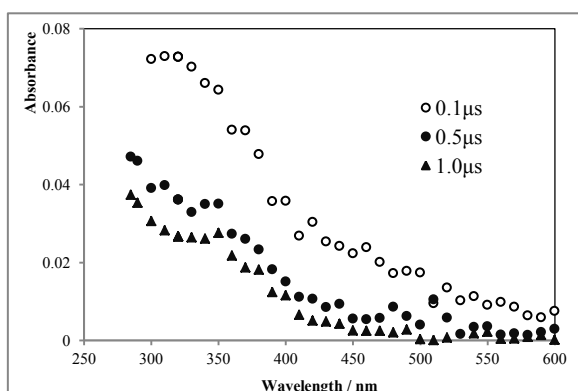


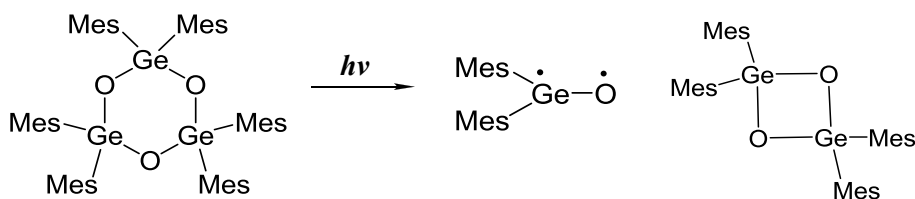
図3. $(\text{Mes}_2\text{GeO})_3$ THF 溶液のナノ秒過渡吸収スペクトル

図4. $(\text{Mes}_2\text{GeO})_3$ のナノ秒過渡吸収 捕捉剤有/無の比較

また、捕捉剤存在下での過渡吸収を測定し、捕捉剤を含まない試料のデータと比較した(図4)。この減衰曲線から、塩素による捕捉反応は生じないということが分かる。シクロヘキサン溶媒においても、同様の結果が得られた。

【今後の予定】

四員環化合物の合成より、ゲルマノン発生の可能性を解明する。



[1] L.Li et al., *Nature chemistry*, 4, 2012, 361

[2] K. Mochida et al., *J.Organomet.Chem.*, 471, 1994, 47-52

ラジカルの発光を用いた MFE プローブの開発

高篠 鮎人

【序論】

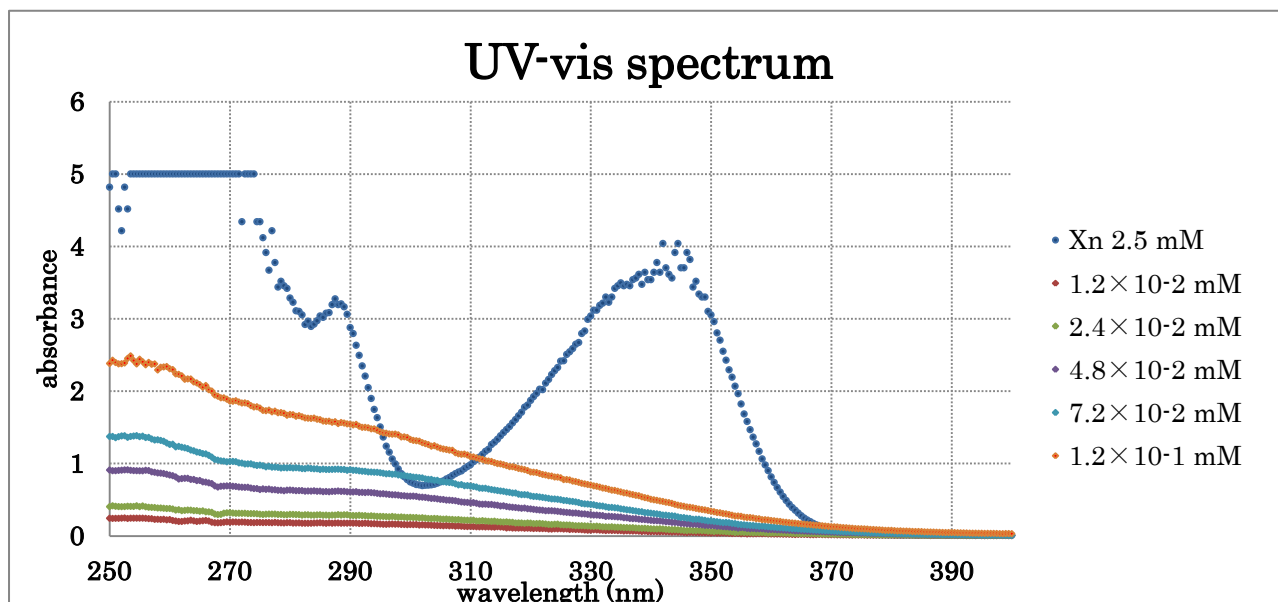
光化学の最近の 30 年間の基礎研究により、反応中間体としてラジカル対が関与する反応は外部磁場により制御できることが実験および理論の両面から示された。それにより、化学反応について、磁場とレーザー光を組み合わせることでラジカル対の反応ダイナミクス of 情報を得ることが可能になった。このように、磁場効果を用いた反応ダイナミクスの研究を磁場効果プローブ(MFE probe)という。MFE プローブはイオン液体の構造やナノ空間での反応メカニズムなどを調べるための重要な手法である。本研究では、ラジカルの磁場効果のダイナミクスを詳細に検討することができるように、ラジカルの発光を用いた MFE プローブの開発を行い、さらにその装置を用いて、光化学反応系の検討を行うことを目的とする。今回、発光するラジカルについて、発光および磁場効果の両方を示すラジカルとして、4-APDS から生成される p-アミノフェニルチイルラジカルの発光を利用し[1]、新たな MFE プローブの開発を行う。

【実験】

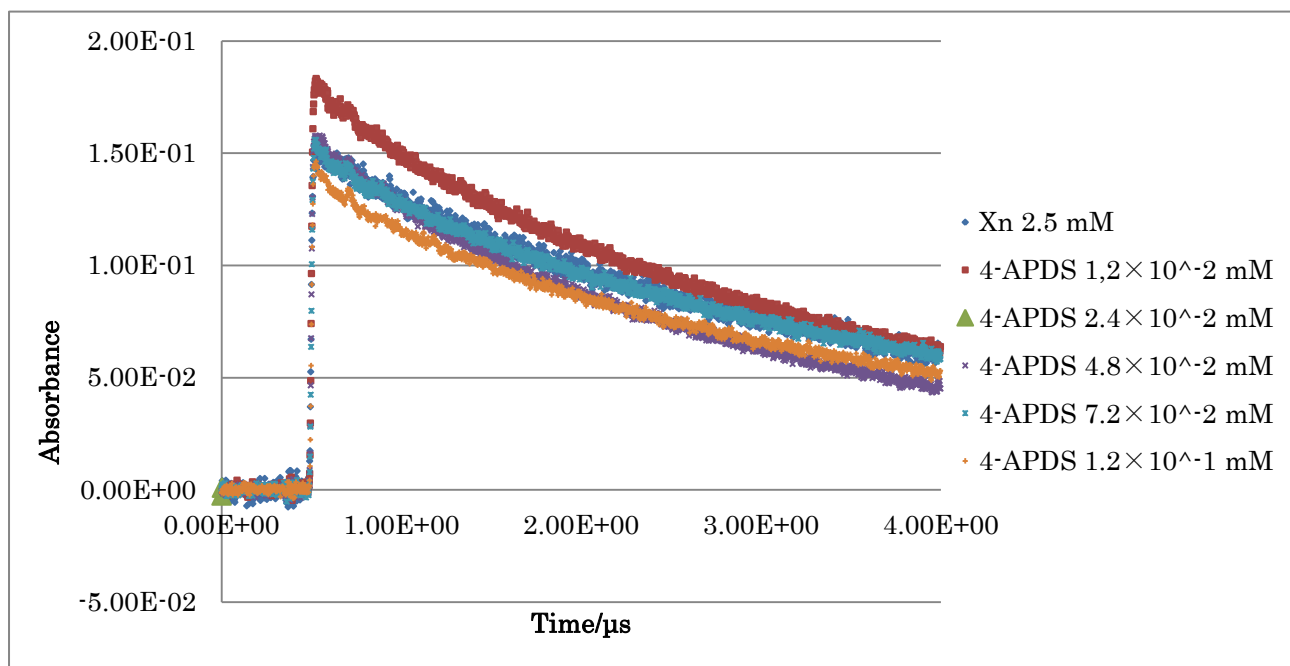
SDS ミセル溶液(80 mM)に Xn を加え、Xn 2.5 mM の SDS ミセル溶液を作った。また、SDS ミセル溶液(80 mM)に 4-APDS を加え、4-APDS の濃度がそれぞれ、 1.2×10^{-2} mM, 2.4×10^{-2} mM, 4.8×10^{-2} mM, 7.2×10^{-2} mM, 1.2×10^{-1} mM に調整した溶液を作り、それぞれの UV-vis を測定した。続いて Xn 2.5 mM の SDS ミセル溶液(80 mM)に 4-APDS を加え、異なる濃度の 4-APDS および Xn を含む SDS ミセル溶液を作り、それぞれ過渡吸収の測定を行った。この時、脱気は窒素で 10 分間行った。過渡吸収の測定を行う際は、励起光は 355 nm、観測波長は 600 nm、測定は積算回数 50 回、インターバルは 2 s、スケールは 4 μ s で行った。

【結果と考察】

[1] UV-vis の結果を以下に示す。



[2] 過渡吸収の結果を以下に示す.



600 nm における吸光度の時間変化(Xn および 4-APDS を含む SDS ミセル溶液)

4-APDS の濃度(mM)	0	1.2×10^{-2}	2.4×10^{-2}	4.8×10^{-2}	7.2×10^{-2}	1.2×10^{-1}
$^3\text{Xn}^*$ の寿命 (μs)	4.7	4.0	2.3	3.2	4.3	3.6

4-APDS の濃度と $^3\text{Xn}^*$ の寿命の関係

以上の結果より, Xn 2.5 mM に対して 4-APDS 2.4×10^{-2} mM のときに $^3\text{Xn}^*$ から 4-APDS へのエネルギー移動が最も効率よく起こっていると考えられる.

【今後の展開】

Xn 2.5 mM に対して 4-APDS 2.4×10^{-2} mM の濃度で過渡吸収スペクトルを測定する, 二光子励起を行える実験環境を作成する.

【参考文献】

[1] A. Hamasaki, Y. Sakaguchi, K. Nishizawa, G. Kido, M. Wakasa, Mol. Phys. **104**, 1765 (2006)

イオン液体中の電子移動反応に対する磁場効果

12MC104 石井裕也

【序論】イオン液体はイオンのみからなる液体で、不揮発性、電気伝導性、高デザイン性などの特異な性質がある。さらに、イオン液体はその内部にナノスケールの不均一構造があることが報告されている。

磁場はラジカル対のスピンと相互作用し、ラジカル対のスピン変換を促進あるいは抑制する。その結果、再結合収量と散逸収量に変化し、磁場効果が発現する。このとき、磁場効果はラジカル対近傍の環境に依存し、磁場効果の測定によってラジカル対近傍の環境を評価することができる。

すでに、イオン液体 *N,N,N*-トリメチル *N*-プロピルアンモニウムビス(トリフルオロメタン)スルホニル) アミド (TMPA TFSA) 中のベンゾフェノン (BP) とチオフェノールの光誘起水素引き抜き反応に対する磁場効果を観測し、ナノスケールの不均一構造の詳細を報告した。

そこで、本研究では、アルキル鎖の短いイオン液体 TMPA TFSA 及びアルキル鎖の長いイオン液体 *N,N,N*-トリメチル *N*-オクチルアンモニウムビス(トリフルオロメタン)スルホニル) アミド (TMOA TFSA) 中の BP と 1,4-ジアザビシクロオクタン (DABCO) の光誘起電子移動反応に対する磁場効果を測定し、光誘起水素引き抜き反応に対する磁場効果の結果と比較した。

【実験】低磁場領域では電磁石、高磁場領域ではパルスマグネットを組み込んだ、ナノ秒過渡吸収装置を用いた。励起光には Nd:YAG レーザーの第三高調波、検出光には Xe アークランプを用いた。

【結果と考察】図 1 は TMPA TFSA 中の過渡吸収スペクトルである。600 nm~700 nm の吸収は BP ラジカルアニオン ($\text{BP}^{\bullet-}$) によるものと帰属した。この吸収は 21 ns で生成していた。

次に、TMPA TFSA 及び TMOA TFSA 中の $\text{BP}^{\bullet-}$ に対する磁場効果を測定した。図 2, 3 はそれぞれ TMPA TFSA, TMOA TFSA 中の減衰曲線である。 $\text{BP}^{\bullet-}$ は 1.7 T の磁場印加によって TMPA TFSA 中で 1.5 倍、TMOA TFSA 中で 2.3 倍に増加した。

図 4 は相対収量 $R(B)$ ($= Y(B) / Y(0\text{ T}) = A(4\ \mu\text{s}, B) / A(4\ \mu\text{s}, 0\text{ T})$) の磁場依存性である。TMPA TFSA 中では、 $R(B)$ は 0.1 T まで急激に増加し、1.7 T までは 1.5 で一定に飽和した。一方、TMOA TFSA 中では、 $R(B)$ は 0.2 T まで急激に増加し、1.7 T までは 2.3 で一定に飽和した。この結果は緩和機構によるものと解釈した。

さらに、TMPA TFSA 及び TMOA TFSA 中の $\text{BP}^{\bullet-}$ に対する磁場効果の時間変化を解析した。図 5, 6 はそれぞれ TMPA TFSA, TMOA TFSA 中の磁場効果の時間変化である。 $\text{BP}^{\bullet-}$ に対する磁場効果は TMPA TFSA 中で 85 ns, TMOA TFSA 中で 105 ns で発現していた。

当日の発表では、これらの結果を説明し、イオン液体のナノスケールの不均一構造に対するラジカルイオン対の影響とアルキル鎖の影響を議論する。

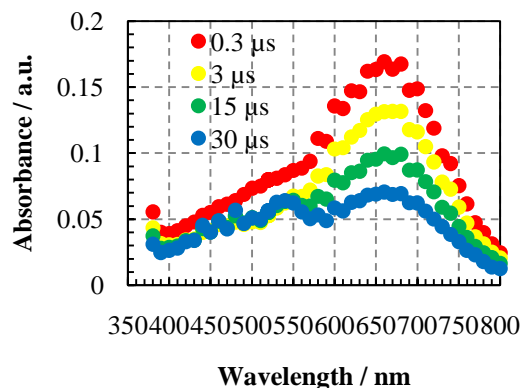


図1 TPA TFSA 中の過渡吸収スペクトル

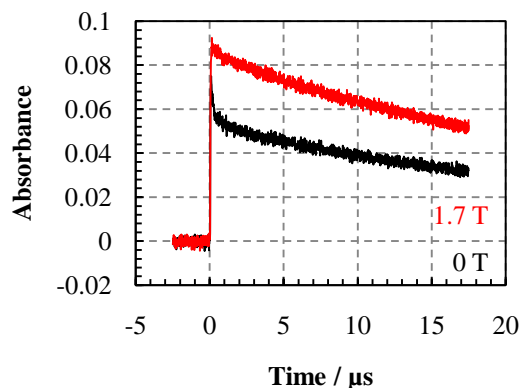


図2 TPA TFSA 中の減衰曲線
(観測波長 690 nm)

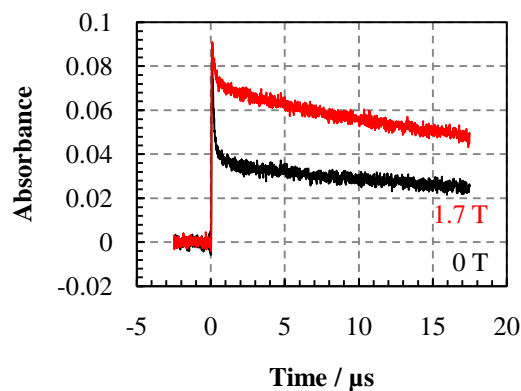


図3 TMOA TFSA 中の減衰曲線
(観測波長 690 nm)

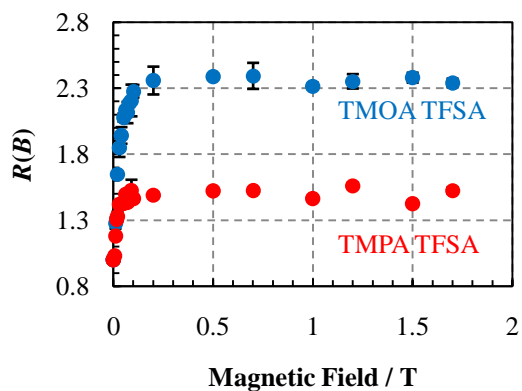


図4 磁場効果 $R(B)$
($R(B) = A(4 \mu s, B) / A(4 \mu s, 0 T)$)

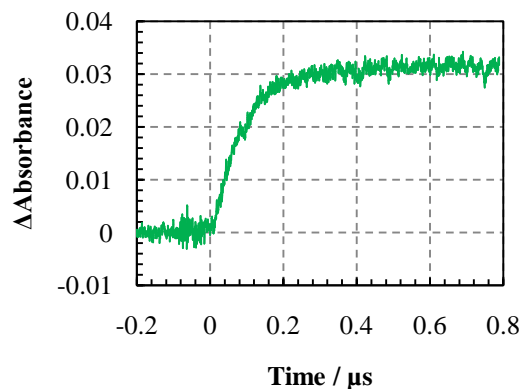


図5 TPA TFSA 中の磁場効果の時間変化
(観測波長 690 nm)

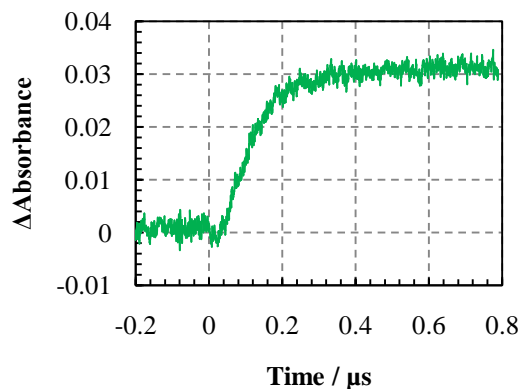


図6 TMOA TFSA 中の磁場効果の時間変化
(観測波長 690 nm)

- (1) T. Yago, M. Wakasa, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, *115*, 2673-2678
- (2) T. Okada, T. Yago, T. Takamasu, M. Wakasa, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, *12*, 3490-3497

イリジウム錯体を用いた有機EL素子の発光に対する磁場効果と発光機構の解明

M2 吉岡 隼人

【序論】

イリジウム錯体, トリス(2-フェニルピリジナート)イリジウム(III) (Ir(ppy)_3)を用いた有機EL素子の一つとして, Ir(ppy)_3 をゲスト, ポリ-9-ビニルカルbazool (PVK)をホストとして発光層に用いたものが知られている。この素子の発光は Ir(ppy)_3 からのりん光と帰属されている。発光機構には, 大きく分けて下記の二つが考えられる。

- ①PVK上でキャリアが再結合, 励起子が生成し, その後 Ir(ppy)_3 へエネルギー移動し発光
- ② Ir(ppy)_3 上で直接キャリアが再結合, 励起子が生成し発光

しかし, どちらの機構も寄与するため実験結果の解釈を複雑にしている。そこで本研究では, 発光に対する磁場効果をプローブとして, Ir(ppy)_3 を用いた有機EL素子の発光機構を解明することを目的とする。

【実験】

図1に用いた有機EL素子の構造を示す。酸化インジウムスズ (ITO)が蒸着された基板の上に, 正孔輸送層としてポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)-ポリ(スチレンスルホン酸) (PEDOT:PSS), 発光層として Ir(ppy)_3 をゲスト, PVKをホストに用いたものをスピコートにより積層し, さらにCa, Alを真空蒸着した。また, 素子は比較のためにPVKと Ir(ppy)_3 の重量比が異なるものを数種類作製し, 発光面積は4 mm平方とした。続いて, 外部磁場中での素子の発光強度を測定することによりEL素子の発光に対する磁場効果の検討を行った。その際に, 素子への電圧印加にはパルス電圧(幅 200 μs , 周波数 200 Hz)を用いた。 Ir(ppy)_3 が0.0206 wt%~0.202 wt%の素子では, Ir(ppy)_3 の発光と同時にPVKの発光も観測されたため, バンドパスフィルターを用いてそれぞれの発光を測定した。

Al (100 nm)
Ca (5 nm)
PVK + Ir(ppy)_3 (100 nm)
PEDOT:PSS (100 nm)
ITO (100 nm)
glass substrate

Fig 1. 素子の構造

()内は膜厚

【結果と考察】

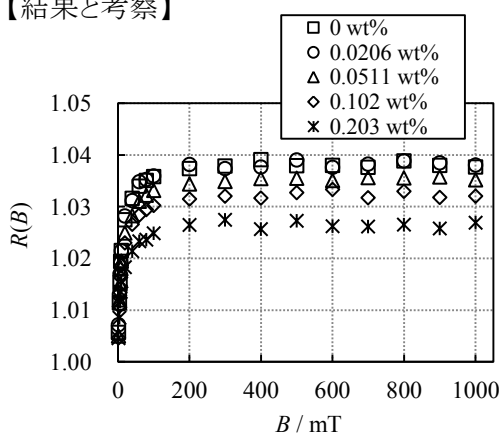
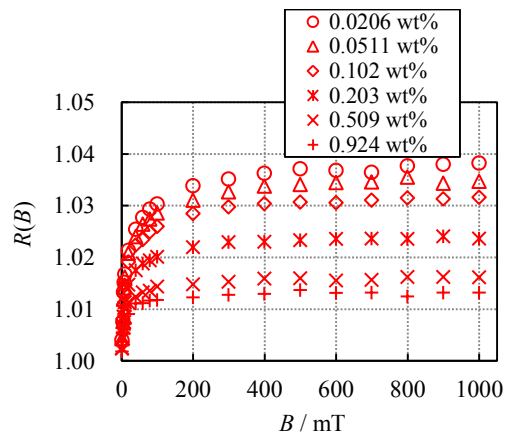
Fig 2. PVKの発光に対するMFEの Ir(ppy)_3 濃度依存性(印加電圧5.5 V)Fig 3. Ir(ppy)_3 の発光に対するMFEの Ir(ppy)_3 濃度依存性(印加電圧5.5 V)

図1, 2に各々のIr(ppy)₃濃度についてPVKの発光とIr(ppy)₃の発光に対する磁場効果を示す。ここで、 B は磁場であり、 $R(B)$ は磁場 B 印加時とゼロ磁場の発光強度比である。図1, 2から、同一濃度の素子では $B = 1000$ mTにおいて、PVKの発光(=PVKの一重項励起子)の $R(B)$ とIr(ppy)₃の発光の $R(B)$ はほぼ同じになることが分かった。この結果から、Ir(ppy)₃は主にPVKの一重項励起子からエネルギー移動(機構①)することで発光していると考えられる。また、Ir(ppy)₃の濃度の増加に伴い、PVKとIr(ppy)₃の発光の $R(B)$ は減少することが分かった。PVKの発光の $R(B)$ の減少は、Ir(ppy)₃がPVKの励起子を生成するキャリア対に対して正孔のトラップとして働き、スピン変換が阻害されたためだと考えられる。ここでIr(ppy)₃が主にPVKの一重項励起子からエネルギー移動し発光する場合、Ir(ppy)₃の発光の $R(B)$ はPVKの発光の $R(B)$ と同程度になるはずである。つまり、Ir(ppy)₃の発光の $R(B)$ も正孔をトラップした影響を間接的に受け、その値が減少したと考えられる。さらに、PVKの発光の $R(B)$ は $B = 200$ mTまでに立ち上がるのに対し、Ir(ppy)₃の発光の $R(B)$ は $B = 1000$ mT付近まで緩やかに立ち上がっていることが分かった。そこで関数($B^2 / (|B| + B_0)^2$)によりフィッティングすると、Ir(ppy)₃の発光の $R(B)$ は $B_0 \cong 3$ mTと $B_0 \cong 30$ mTの二成分から成ることが分かった。 $B_0 \cong 3$ mTの成分については、PVKの発光の $R(B)$ の B_0 と一致したため、PVKの超微細相互作用に由来すると考えられる。続いて $B_0 \cong 30$ mTの成分の原因を特定するため、Ir(ppy)₃の発光に対する磁場効果の電圧依存性を測定した。その結果、 $B_0 \cong 30$ mTの成分は印加電圧の上昇に伴い、その寄与が増加する傾向があることが分かった。この結果から、 $B_0 \cong 30$ mTの成分には三重項励起子が関与していると考えられる。

Table 1. 種々のIr(ppy)₃濃度におけるフィッティングパラメータ $B_0 \cong 3$ mTの成分(以後 B_0)と $B_0 \cong 30$ mTの成分(以後 B_0')、および B_0' の割合の電圧依存性

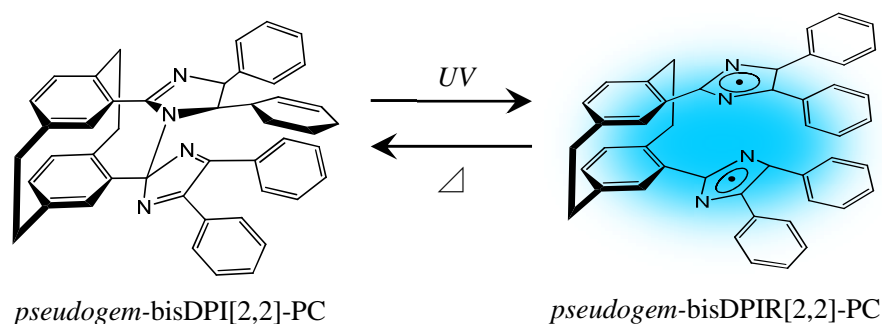
•0.0206 wt%				•0.0511 wt%			
電圧 / V	B_0	B_0'	B_0' の割合	電圧 / V	B_0	B_0'	B_0' の割合
4.8	2.36	26.9	0.322	4.8	2.57	29.1	0.275
5.5	2.67	34.3	0.317	5.5	2.73	33.5	0.302
6.5	2.26	36.5	0.377	6.5	2.55	45.7	0.367
•0.102 wt%				•0.203 wt%			
電圧 / V	B_0	B_0'	B_0' の割合	電圧 / V	B_0	B_0'	B_0' の割合
4.8	2.55	27.4	0.252	4.8	2.77	23.6	0.205
5.5	2.76	34.8	0.276	5.5	2.84	27.7	0.252
6.5	2.25	33.7	0.417	6.5	2.36	33.1	0.325
•0.509 wt%				•0.924 wt%			
電圧 / V	B_0	B_0'	B_0' の割合	電圧 / V	B_0	B_0'	B_0' の割合
4.8	—	—	—	4.8	—	—	—
5.5	2.94	47.9	0.136	5.5	2.85	8.29	0.219
6.5	2.81	27.5	0.210	6.5	2.38	23.6	0.248

ヘキサアリアルビスイミダゾール類のフォトクロミック反応の研究

○村田龍太郎・矢後友暁・若狭雅信

[序論] ヘキサアリアルビスイミダゾール(HABI)類は、紫外線を照射することにより、分子内の2つのイミダゾール環を結ぶC-N結合が均等開裂することにより、発色体のイミダゾリルラジカルを生成する。この光生成物であるラジカルは、C-N結合が熱的に再結合することにより、もとの二量体に戻るT型フォトクロミズムを示す。近年、阿部らにより生成したラジカルの散逸を防ぐために、パラシクロファン骨格でイミダゾール環を固定した化合物(bisDPI[2.2]PC)が報告された(Scheme.1)[1]。また、イミダゾール部位の置換基をフェナントレン骨格で置換することで(DPI-PI[2.2]PC)、ラジカルの半減期が35 μs を達成している[2]。HABI類のフォトクロミック反応は、結合開裂によりビラジカルが生じる。そこで我々は、生成したラジカルに外部磁場を作用させることにより、更なる消光速度の達成を試みた。磁場効果により、ラジカルを生成する反応に対して、ラジカル対の電子スピンの相互作用は数ナノメートル以内に限定されている。そこで、本研究では磁場効果が発現するようなHABI型分子の設計を目指した。そのために、架橋構造を変化させ、ビラジカル間の距離を調節することにより柔軟性を持たせた分子を考えている。

本発表では、DPI-PI[2.2]PCのラジカルの熱的再結合反応に対し、外部磁場を作用させて再結合速度の磁場依存性を検討した。



[結果・考察] 既報に従い、DPI-PI[2.2]PCの合成を行った。電磁石($B \leq 1.7$ T)を組み込んだナノ秒過渡吸収装置を用い、0~1.7 Tの磁場下で、DPI-PI[2.2]PCの発色性ラジカルの再結合速度に対する磁場効果を、室温下、トルエン中で測定した。励起光は第三高調波(355 nm)を用いた。また、比較のためにbisDPI[2.2]PCでも同様の実験を行った。磁場効果の評価は、ラジカルの再結合速度定数 $k_{\text{rec}} / \text{s}^{-1}$ をもとに行った。

【結果と考察】 Figure.1 に、bisDPI[2.2]PCのトルエン中におけるレーザー励起後5 μs

後の過渡吸収スペクトルを示す。750 nmに極大吸収を持つブロードな吸収帯が生じた。これは、イミダゾールラジカルに由来するピークであるので、紫外線照射により発色性ラジカルが生成したと考えられる。本系においては、明確な磁場効果は観測されなかった。これまでの研究から、C-N結合は0.15 nm という報告がある[2]。生じたラジカル間の距離が比較的近いいため印加磁場が0 Tの時は、一重項エネルギー(S)と三重項エネルギー(T)の差が大きくスピン変換ができないため、磁場効果が観測されなかったものと考えられる。高磁場領域(B>0 T)、ラジカルの再結合半減期が短い DPI-PI[2.2]PC を用いた結果は当日に議論する。

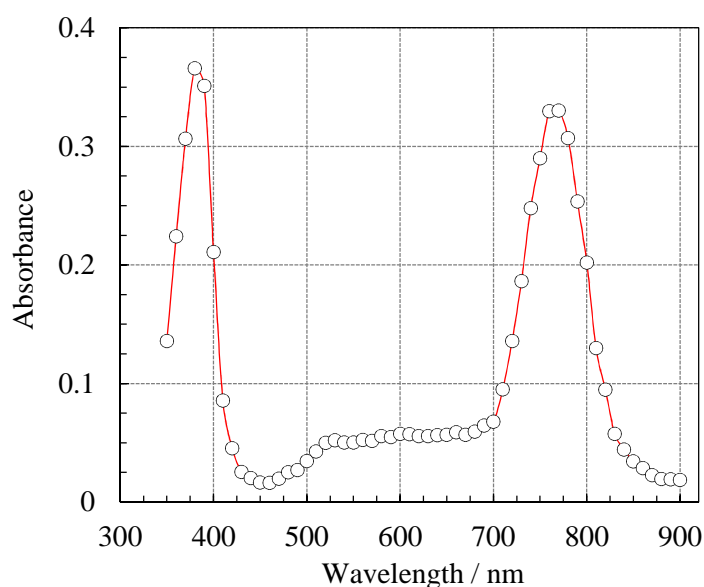


Figure.1 Transient absorption spectra for the reaction of DPI-PI[2.2]PC in toluene ($1.1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) excited at 355 nm delay at 5 μs under argon atmosphere.

[1] Kishimoto, Y. Abe, *J. J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 4227.

[2] Harada, Y. Hatano, S. Kimoto, A. Abe, *J. J. Phys. Chem. Lett.* 2010, 1, 1112.

光化学反応によって誘起される時間分解ファラデー回転信号検出の試み II

矢後 友暁

[序]光化学反応によって生成したラジカルにおいては、しばしば異常に大きな電子スピン分極(Chemically Induced Dynamic Electron Polarization: CIDEP)が生成することはよく知られている。この CIDEP は、主に磁気共鳴法により研究されてきた。磁気共鳴法は、感度が高く、スピン分極を精度よく観測できる。しかし、観測できる磁場領域が固定されるため、スピンドYNAMICSなどの磁場依存性を議論できない。様々な磁場条件で、常磁性反応中間体を検出する方法として、時間分解ファラデー回転 (TR-FR) や時間分解磁気円二色性 (TR-MCD) 測定が報告されている。TR-FR 測定は、磁性半導体など無機物質の超高速なスピンドYNAMICSの研究に用いられてきた[1,2]。一方、TR-MCD 測定は、主にタンパク質のダイナミクスの研究に用いられてきた[3]。本研究では、ナノ秒 TR-FR 測定装置を構築し、光化学反応によって生じる CIDEP の観測を試みた。

[測定装置] 図 1 に、本研究で構築した TR-FR 測定装置を示す。励起光にはナノ秒 Nd:YAG レーザー、プローブ光には直線偏光した cw-He-Ne レーザー ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$) を用いた。サンプルを透過したプローブ光を、گرانレーザープリズムにより直交した二つの偏光成分に分離し、検出した。TR-FR 信号がない条件では、二つの偏光成分の大きさが等しくなるよう波長板により調整した。レーザー照射によって

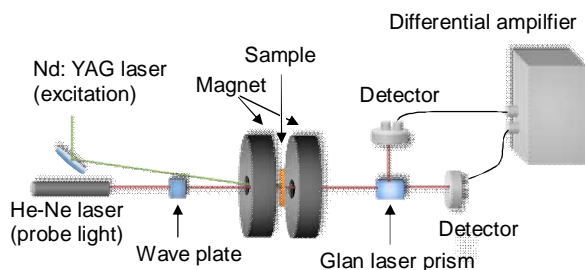


図 1 本研究で構築した TR-FR 測定装置の概略図

生じる二つの偏光成分の差のみを差動増幅器により増幅することにより TR-FR 信号を得た。サンプルには、すでに TR-MCD 信号の報告がなされている。亜鉛ポルフィリンを用いた[4]。これまでの研究会では、TR-MCD に由来する可能性がある信号を報告してきた。しかし、検討した結果これまで報告してきた信号は、ノイズ、バックグラウンド、データ操作の誤りに由来するものであると結論した。今回は、最後の可能性がある信号について議論する。また、新たな検出スキームについても検討を行う。

[1] S. Bar-Ad, I. Bar-Joseph, Phys. Rev. Lett. 66 (1991) 2491-2494.

[2] G. Salis, D. D. Awschalom, Y. Ohno, H. Ohno, Phys. Rev. B 64 (2001) 195304.

[3] E. Chen, R. A. Goldbeck, D. S. Kliger, Methods 52 (2010) 3-11.

[4] R. A. Goldbeck, T. D. Dawes, S. J. Milder, J. W. Lewis, D. S. Kliger, Chem. Phys. Lett. 156 (1989) 545-549.