

令和 3 年 6 月 5 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05176

研究課題名(和文)有機ラジカルイオンの時間・空間分解吸収スペクトルによる高速検出法の開発

研究課題名(英文)Development of space- and time-resolved absorption spectra of organic radical ions

研究代表者

石松 亮一 (ISHIMATSU, Ryoichi)

九州大学・工学研究院・助教

研究者番号：90512781

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：通常3電極式セルを用いた分光電気化学測定系を構築した。ピレンのラジカルアニオンの測定に用いたところ、ラジカルアニオンが分子間ダイマーを形成することを見出した。さらに、測定系を時間分解電気化学発光測定に応用したところ、ピレンやピレン誘導体で電気化学発光の初期にモノマー発光が観測されることを見出した。この結果とマークスモデルに基づく速度論から、エキシマー電気化学発光のメカニズムを提案した。また、高効率に発光する近赤外電気化学発光のメカニズムについて明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ラジカルイオン種は様々な反応に関与し、それらを検出することや、その反応性を理解することは非常に重要である。本研究によって、分光電気化学的にラジカルイオン種の光吸収スペクトルを非常に迅速かつ簡便に測定可能な系を構築した。これを使い、ピレンのアニオンが分子間ダイマーを形成することを初めて見出した。さらに、開発した系の高い時間分解能を利用し、これまでほとんどわかっていなかった電気化学発光におけるラジカルの安定性が発光に及ぼす影響について、ピレンやその誘導体を用いて解析を行った。また、近赤外電気化学発光の効率を増加させることが可能な新たな原理を見出した。

研究成果の概要(英文)：A spectroelectrochemical measurement system using a conventional three-electrode system was developed. This system was used for the radical anion of pyrene, and it was found that the radical anion forms an intermolecular dimer. Furthermore, when the measurement system was applied to measure time-resolved electrogenerated chemiluminescence (ECL) for pyrene and its derivative, it was found the first that the emission originated from monomer pyrene was observed in the early stage of the emission caused by the ion annihilation between the radical cation and anion. From the result and the kinetics based on the Marcus model, we proposed the mechanism of excimer ECL. We also revealed the mechanism to enhance the ECL efficiency for near-infrared luminescent molecules.

研究分野：電気分析化学、物理化学

キーワード：ラジカルイオン 分光電気化学 分子間ダイマー 電気化学発光 エキシマー 速度論

1. 研究開始当初の背景

ラジカルイオン種 (R^+ や R^-) は、一般に、反応性が非常に高く、電荷移動反応を中心に、様々な化学反応に関与している。これらの化学反応を理解する上で、ラジカル種の検出や反応性(寿命)の見積もりは非常に重要である。ラジカルイオン種は電極反応を経て容易に形成できる。これまでラジカル(イオン)種を測定する手法としては、電子スピン共鳴法(ESR)、吸光度変化による電気化学測定法、ストップフロー分析法(ラジカル発生剤を用いる)、フラッシュフォトリス法(レーザー光等の照射によってラジカルの生成とその吸収スペクトルの時間依存性を観察)がある。ESRでは、液体サンプル測定の困難さ、従来の電気化学測定法では、短寿命種の測定の困難さ、ストップフロー法では測定可能種に制限がある。フラッシュフォトリスでは、フェムト秒オーダーでの活性種の追跡も可能であるが、測定装置が大型で高価なこと、強い励起光による非線形現象が発現する場合があるといったデメリットがある。これらの手法では、電極反応の局所的な解析を行うことも困難である。毎年、非常に多くの有機分子が合成され、その酸化還元電位は報告されているが、このような測定の困難さも相まって、それらの有機ラジカルイオンの吸収スペクトルやその反応性に関する報告は非常に少ない。特に、有機ラジカルイオンが直接関与する電気化学発光においても、ラジカルイオン種の特長や電極近傍におけるダイナミクスに関する報告はほとんどない。より簡便なラジカルイオン種の測定手法を確立することにより、有機分子の理解、並びに反応性に関する知見をさらに深めることができると考えられる。

電気化学発光では、従来の電極で生成したラジカルカチオンとアニオンが衝突すると同時にイオン消滅(ラジカルイオン種間の電荷移動)を起こし、励起状態が生成し、これが基底状態に戻る時に発光が観察される。1930年代に初めて電気化学発光が報告されて以来、様々な研究が展開され、特に、抗原抗体反応と組み合わせた、電気化学発光イムノアッセイ法として実用化されている。加えて、イオン液体を含む発光デバイスとしての利用に関する報告もいくつか見られる。電気化学発光に関する研究においても、ラジカルイオン種の電極近傍におけるダイナミクスが電気化学発光特性に影響を与えると推察されるが、これらに関する詳細な研究はほとんど報告されていない。

2. 研究の目的

本研究は、電極反応で生成する有機ラジカルイオン種のミリ秒時間分解吸収スペクトルの取得を行い、有機ラジカルイオン種の安定性や反応性を検出するシステムを構築することを目的としている。通常の3電極式セルと、PtやAuなどの活性が高い金属電極が使用可能であり、かつバルク電解を行わず、電極近傍に形成する拡散層の光吸収を利用する点に独自性がある。本手法の開発によって、簡便に有機分子の特性理解をより深めることができると考えられる。電極反応では、電極への印可電圧を制御することで、酸化還元反応を制御可能であり、電荷量から、反応量の見積もりも容易である。さらに、モル吸光係数の算出も可能である。また、電極反応で生成したラジカルアニオンとカチオンのイオン対消滅で電気化学発光が発生するが、ラジカルカチオンが不安定で重合する場合など、重合反応で生成したポリマーの発光が観測される。そこで、電極近傍のラジカルイオン種の安定性などのダイナミクスが電気化学発光に与える影響を明らかにすることも目的としている。

3. 研究の方法

図1に、測定の模式図を示す。Pt disk ($d=3\text{ mm}$) を作用極(WE)に、Pt コイルを対極(CE)に、Ag 線を参照極(RE)に用いた3電極式セルを使って測定を行った。直方形の石英セル($1\times 2\times 4\text{ cm}$)に、有機溶媒に様々な発光性分子を溶解した溶液を充填し、矩形波電圧を印加した。この時、ハロゲンランプからの白色光をPt disk電極の表面に照射し、その反射光を、分光器を備えたEMCCDカメラで記録した。電気化学アナライザーとEMCCDカメラを同期し、電圧印加と反射光の取得のタイミングを一致させた。この時、EMCCDカメラの時間分解能は1.5 ms程度であった。吸光度(abs)は、モル吸光係数(ϵ)、濃度(c)、光路長(l)を用いて $Abs = \epsilon cl$ から算出される。電極反応では、電極表面に厚さが数 μm ~数十 μm 程度の拡散層が形成し、この拡散層の厚みは時間とともに増加し、さらに、拡散層中の目的物の濃度は時間とともに変化する。一方で、電極反応の電荷量(Q)と電極面積(S)を用いると、absは

$$Abs = 2 \times 10^3 \frac{\epsilon Q}{SF} \quad (1)$$

と表すことができることを導出した。ここで、 F はファラデー定数である。したがって、電荷量と吸光度から、 ϵ が容易に決定できることがわかる。本手法を、まず、ラジカルカチオンとアニ

オンが安定な 9,10-diphenylanthracene (DPA) に応用し、開発した検出系の妥当性について他の手法との比較を行った。また、ピレン (Py) のラジカルアニオンの検出に用いたところ、ラジカルアニオン間の分子間ダイマーの形成を見出した。この際、時間依存密度汎関数理論 (TDDFT) 法によってその分子間ダイマーの光吸収特性について議論を行った。次に、近赤外発光分子である pyrrolo pyrrole aza-bodipy (PPAB) 類のラジカルイオン種のイオン対消滅の測定を行い、非常に高効率な発光原理を見出した。さらに液体分子であるピレン誘導体のラジカルカチオンとアニオンのイオン対消滅を行い、得られた時間依存電気化学発光スペクトルから、その発光のメカニズムについて議論を行った。これ以外にも、Eu や Tb 錯体に関して、時間分解電気化学発光スペクトルを取得し、ラジカルイオンの安定性が時間分解スペクトルに与える影響について議論した。

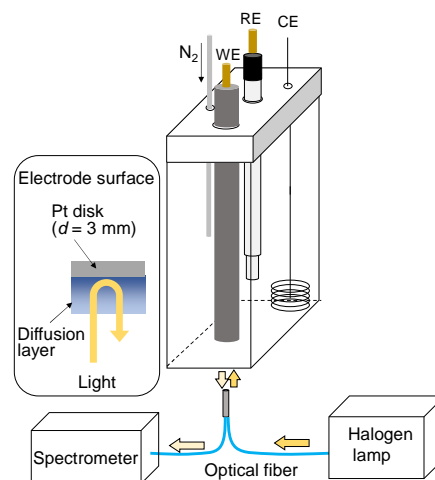


図 1. ラジカルイオンの時間分解吸収スペクトルを測定するための系の模式図。

4. 研究成果

図 2 (a) に、ステップ電圧を印加して、DPA を酸化した場合の時間分解吸収スペクトルを、(b) に、その際の電荷量と吸光度変化を、(c) に (1) 式を用いて算出した DPA のラジカルカチオンとアニオンのモル吸光係数を示している。得られたモル吸光係数は、これまで報告されている値とよく一致した。本システムでは、数百 ms 程度で測定が完了し、学法で除去が困難な酸素を、 N_2 ガスのバブリングによって容易にとり除くことができた。したがって、本手法が、非常に簡便に分光電気化学測定が可能であることが示された。

次に、本手法を用い、ピレンのラジカルアニオンの測定を行った。分光電気化学法によって算出されたピレンのラジカルアニオンの ϵ の値は、ガンマ線照射によって得られた固体中での値と比べ、小さいことが知られているが、支持電解質を構成するカチオンとのイオン対形成が ϵ の低下の原因であると言われている。

図 3 に Py のラジカルアニオン ($Py^{\cdot-}$) の時間分解分光電気化学スペクトルを示す。490 nm の鋭いピークが $Py^{\cdot-}$ の光吸収に相当する。興味深いことに、490 nm の吸光度に対する 735 nm 付近の強度は時間とともに増加した。さらに、735 nm 付近の強度は、電極反応で生成する $Py^{\cdot-}$ の量に依存することが分かった。したがって、この吸光度は $Py^{\cdot-}$ のダイマー ($(Py^{\cdot-} \dots Py^{\cdot-})$) に由来すると結論付けた。TDDFT 計算を行ったところ、735 nm 付近の光吸収は 1 重項の ($Py^{\cdot-} \dots Py^{\cdot-}$) に由来することが分かった。TDDFT 計算から、1 重項の ($Py^{\cdot-} \dots Py^{\cdot-}$) は 1500 nm 付近に大きな光吸収を示すことが示唆されたので、近赤外領域での光吸収スペクトル測定を行ったところ、確かに、1480 nm に吸収ピークが観測された。この分子間ダイマーの生成によって、 $Py^{\cdot-}$ の見かけの ϵ が大きく減少することも示された。

次に、高速の時間分解スペクトル測定が可能であるという長所を利用し、時間分解電気化学発光スペクトルの測定を行った。近赤外発光分子である 3 種類の PPAB 類縁体を用い、時間分解近赤外電気化学発光スペクトルの取得を行った。この時、PPAB 類のラジカルカチオンと電極反応で生成した tripropylamine (TPA) のラジカルとのイオン対消滅を行い、電子移動反応の後に起こるであろうと予測されるエキシプレックスの形成の観測を試みたが、観測はされなかった。しかしながら、この系が非常に高効率に発光することがわかり、その原因として、電子移動によって、PPAB 類の S_2 状態が形成し、その後 S_1 へ失活し、 S_1 から S_0 へ放射失活することによって発光効率が増加することが、マーカスのモデルを用いた速度論によって示された。この結果は、電子移動によって高位励起状態が形成し、

さらに、薄層セルを用いた分光電気化学

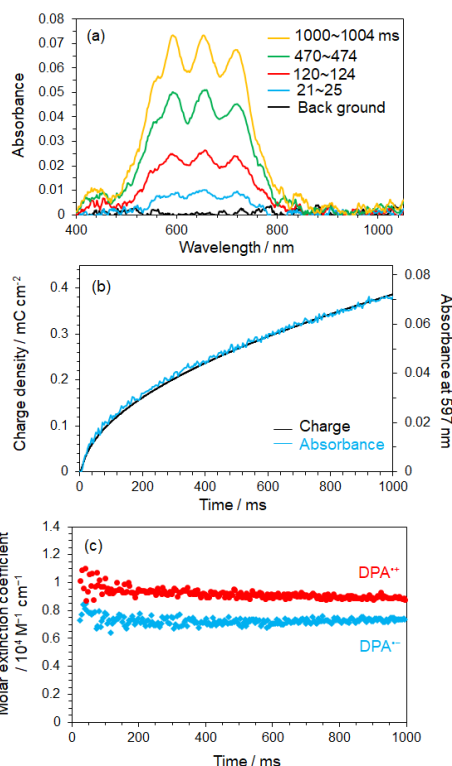


図 2. (a) 分光電気化学測定によって得られた DPA のラジカルカチオンの時間分解吸収スペクトル、(b) 吸光度と電荷量、(c) (1) 式より算出した DPA のラジカルカチオンとアニオンのモル吸光係数。DPA 濃度: 1 mM DPA、溶媒: アセトニトリル、印加電圧: 1.3 (酸化) および 2.3 (還元) V vs $Ag^+ | Ag$ 。

それが発光効率に影響を与えるという最初の報告例である。

次に、液体発光分子であるピレン誘導体、1-pyrenebutyric acid 2-ethylhexylester (PLQ) の時間分解電気化学発光スペクトル測定を行い、電子移動の後に形成するエキシマー発光について、その発光メカニズムについて議論を行った。ピレンやその誘導体のラジカルカチオンは重合しやすいため、重合反応で生成したポリマーに由来するブロードな電気化学発光スペクトルが観測される場合が多い。これらの電気化学発光スペクトルは多数報告されているが、それらとモノマーのエキシマー発光との区別が非常に困難であった。研究代表者は PLQ や Py の時間分解電気化学発光スペクトルの測定を行ったところ、発光の初期(10 ms 程度まで)にはモノマー発光に由来する小さなピーク(400 nm 以下)と、エキシマー発光に由来するブロードなピーク(470 nm 付近)が観測された(図 4)。この系では、ラジカルアニオンとラジカルカチオンの電子移動反応と、ラジカルカチオンによる重合反応が競合しており、モノマー由来のピークの消失は、時間経過とともに重合反応が優勢になってきていることが原因である。これまで、ピレンやその誘導体において、明確なモノマー由来の電気化学発光が観測されてこなかった。ゆえに、電子移動によって直接エキシマーが形成されるというメカニズムが提案されているが、今回の時間分解測定によって、電子移動でまずモノマーの励起状態が形成し、その後近傍に存在する基底状態との間でエキシマーを形成することが示された。さらにマーカスのモデルを用いて電子移動速度の算出を行ったところ、1 nm 程度で電子移動速度が拡散律速になることが分かった。

いくつかの Eu や Tb 錯体でも同様に時間分解電気化学発光スペクトルを取得し、4f 軌道間の電子遷移による非常にシャープな発光スペクトルを見出した。これらの錯体では、生成するラジカルイオン種が不安定であり、印加電圧増加に伴い、それらの配位子の分解生成物に由来するブロードな発光スペクトルも観測されることが分かった。時間分解測定によって、錯体からの発光と配位子の分解生成物からの発光を区別することができた。

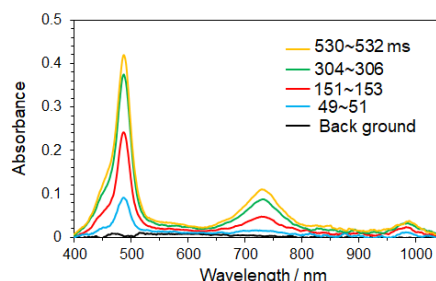


図 3. 分光電気化学測定によって得られた Py のラジカルアニオンの時間分解吸収スペクトル。印加電圧: \square 2.5 V vs $\text{Ag}^+|\text{Ag}$ 、Py の濃度: 5 mM、溶媒: アセトニトリル。

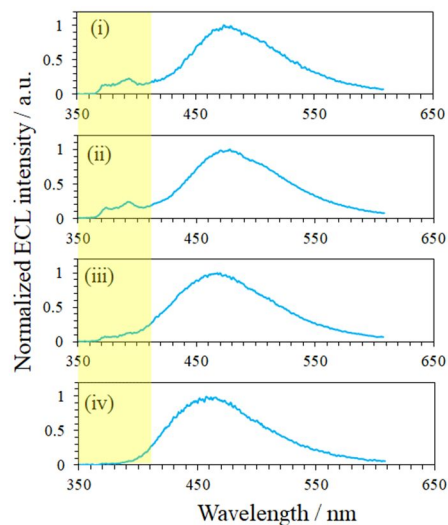


図 4. Py の時間分解電気化学発光スペクトル。発光開始から (i) 2 ms、(ii) 5 ms、(iii) 8 ms、(iv) 12 ms。濃度: 1 mM、溶媒: アセトニトリル。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 R. Ishimatsu, H. Shintaku, Y. Kage, M. Misaki, S. Shimizu, K. Nakano, H. Furuta, T. Imato	4. 巻 141
2. 論文標題 Efficient Electrogenerated Chemiluminescence of Pyrrolopyrrole Aza-BODIPYs in the Near-Infrared Region with Tripropylamine: Involving Formation of S2 and T2 States Efficient Electrogenerated Chemiluminescence of Pyrrolopyrrole Aza-BODIPYs in the Near-Infrared Region with Tripropylamine: Involving Formation of S2 and T2 States	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 J. Am. Chem. Soc.	6. 最初と最後の頁 11791-11795
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.9b05245	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 R. Ishimatsu, S. Tashiro, T. Kasahara, J. Oshima, J. Mizuno, K. Nakano, C. Adachi, T. Imato	4. 巻 123
2. 論文標題 Kinetics of Excimer Electrogenerated Chemiluminescence of Pyrene and 1-Pyrenebutyricacid 2-Ethylhexylester in Acetonitrile and an Ionic Liquid, Triethylpentylphosphonium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 J. Phys. Chem. B	6. 最初と最後の頁 10825-10836
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.9b08813	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 R. Ishimatsu, E. Kunisawa, K. Nakano, C. Adachi, T. Imato	4. 巻 4
2. 論文標題 Electrogenerated Chemiluminescence and Electronic States of Several Organometallic Eu(III) and Tb(III) Complexes: Effects of the Ligands	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ChemistrySelect	6. 最初と最後の頁 2815-2831
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/slct.201900595	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 E. Kunisawa, R. Ishimatsu, K. Nakano, T. Imato	4. 巻 35
2. 論文標題 Electrogenerated Chemiluminescence of Tris(dibenzoylmethane)phenanthroline Europium(III) as a Light Source: an Application for the Detection of P043- Based on the Ion Associate Formation of Phosphomolybdic Acid and Malachite Green	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Analytical sciences	6. 最初と最後の頁 799-802
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2116/analsci.19N003	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計11件(うち招待講演 2件/うち国際学会 2件)

1. 発表者名 ○石松亮一, 中野幸二
2. 発表標題 ピレンのミリ秒時間分解電気化学発光スペクトル: エキシマー発光の速度論的解析
3. 学会等名 電気化学会第87回大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 ○石松亮一, 中野幸二
2. 発表標題 ペリレンの電気化学発光と 3 重項-3 重項消滅によってアップコンバートされた発光スペクトル についての考察
3. 学会等名 第 66 回ポラログラフィーおよび電気分析化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Ryoichi Ishimatsu
2. 発表標題 Portable Analytical Detection Systems Based on Light Emitting Devices
3. 学会等名 International Conference on Electronics Packing, ICEP 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 ○石松 亮一、山口 雄輝、中野 幸二
2. 発表標題 電極反応で生成する有機ラジカルイオンのミリ秒時間分解スペクトルの取得による均一電子移動反応速度の評価
3. 学会等名 第79回分析化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 ○石松亮一、中野幸二
2. 発表標題 電気化学発光における高位励起状態形成の可能性
3. 学会等名 2019年電気化学会秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 ○Ryoichi Ishimatsu, Koji Nakano
2. 発表標題 Excimer Formation of Pyrene in Electrogenerated Chemiluminescence
3. 学会等名 The International Joint Meeting of the Polarographic Society of Japan (PSJ) and National Taiwan University (NTU) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 ○石松亮一、中野幸二
2. 発表標題 ピレンのミリ秒時間分解電気化学発光スペクトル：エキシマー発光の速度論的解析
3. 学会等名 電気化学会第87回大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 ○石松亮一, 國澤栄里, 中野幸二, 今任稔彦
2. 発表標題 Eu(III)およびTb(III)錯体の電子状態と電気化学発光特性
3. 学会等名 第64回ポラログラフイーおよび電気分析化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 ○石松亮一, 古川佳栄, 中野幸二, 今任稔彦
2. 発表標題 電極反応で生成する有機ラジカルイオンのミリ秒時間分解スペクトル
3. 学会等名 日本分析化学会第67年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 ○石松 亮一, 新宅 浩聡, 鹿毛 悠冬, 清水 宗治, 古田 弘幸, 中野 幸二, 今任 稔彦
2. 発表標題 近赤外発光するpyrrolopyrrole aza-BODIPY類の電気化学発光特性
3. 学会等名 2018年電気化学秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 石松亮一
2. 発表標題 電気化学発光フローデバイスの検討
3. 学会等名 第78回分析化学討論会(招待講演)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<http://www.cstf.kyushu-u.ac.jp/~chemenvi ronlab/index.html>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	水野 潤 (MIZUNO Jun) (60386737)	早稲田大学・ナノ・ライフ創新研究機構・上級研究員(研究院教授) (32689)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------