

平成 30 年 6 月 13 日現在

機関番号：13201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05447

研究課題名(和文) 先端的時間分解分光で観測する金属錯体会合体の構造変形ダイナミクス

研究課題名(英文) Structural change dynamics of molecular assemblies of metal complexes observed by advanced time-resolved spectroscopy

研究代表者

岩村 宗高 (Iwamura, Munetaka)

富山大学・大学院理工学研究部(理学)・講師

研究者番号：60372942

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：水溶液中に生成するジシアノ金(I)錯体の会合体が、共存分子により会合度・発光量子収率が著しく増大することを見出した。4級アンモニウムおよびこれらを重合したカチオン性ポリマーが共存するときとくに大きな効果が見られた。濃度依存性と発光波長の解析から、5量体から8量体以上の会合種が生成していることが明らかとなった。逆に、テトラシアノ白金錯体では4級アンモニウム系の共存種では会合が阻害されることが明らかとなった。時間分解分光計測により、これら大きな会合種の核波束運動を計測したところ、極めて大きなビート信号を計測した。振動解析により、観測される吸収帯の詳細な帰属を行った。

研究成果の概要(英文)：Considerable increase of association degree of oligomers of the dicyano-gold (I) complex formed in the aqueous solution and the luminescence quantum yield was found by addition of coexisting salts. Particularly significant effects were observed when tetraethyl ammonium and relevant cationic polymers were added. Analysis of concentration dependence and emission wavelength revealed that associate species from pentamer to octamer were generated. In contrast, it was revealed that association was inhibited in tetracyanoplatinum complexes with coexisting species of quaternary ammonium cations.

We measured the nuclear wave packet motions of these large oligomers by time-resolved spectroscopic measurement and found that an extremely large beat signal was measured. By analysis of the oscillations, detailed assignments of the observed absorption bands for the oligomers was made.

研究分野：錯体化学、分子分光学

キーワード：時間分解分光 金原子間相互作用 核波束運動 会合性錯体 発光 エキシプレックス オリゴマー
過渡吸収分光

1. 研究開始当初の背景

従来の化学が主に研究の対象としてきた均一で純粋な系に対し、生体は複雑多様な分子間相互作用の集積により極めて高度な機能を発現している。このような生命現象を理解し、これに匹敵する機能を創造するようになることが新しい時代の科学の進むべきひとつの方向だろう。この観点に立った時、高次の複雑系、すなわち分子間の相互作用が化学反応に支配的な役割を果たす系を対象とした化学反応ダイナミクスの研究が極めて重要であると考えられる。

化学反応の本質的理解のためには、分子の詳細な構造変化の素過程の観測、すなわち高速で分子中の核の配置が変化する様子を実時間で観測することが必要である。基本的な分子の構造変形の様子を観測対象とした超高速時間分解計測を用いた研究はいくつか存在するが、上で述べているような高次複雑系を観測対象としたとき、これらの超高速時間分解分光計測は困難が伴う。例えば、異なる種が混在するため対象種を選択的に観測することが難しいこと、集合体の構造変化に対して鋭敏な変化を示す分光過程がしばしばないことなどがこの理由として挙げられる。このため複雑系のダイナミクスに関する分子科学的知見はまだ少なく、今後の研究の発展次第で大きなブレークスルーが期待できる領域である。

複雑系の時間分解計測に関わる問題に対して、構造変化が計測可能である複雑系を設計し、関連する基本的知見を得ることがひとつの突破口となる。本研究は、分子集合体のダイナミクスが観測できる系について観測例を示し、分子間相互作用が支配的な複雑系の構造変形ダイナミクスのメカニズムの典型を示すことを目的とする。有望な系が、以下に示す我々が最近行った水溶液中における金(I)錯体の集合体の構造変形に関する研究において見出されている。¹

図1に金(I)錯体の集合体を示す。近接する金(I)イオン同士は金原子相互作用により弱い結合が生成する。このため[Au(CN)₂]⁻は、水溶液中で水素結合と同程度の弱い金-金間結合による集合体を形成する(図1)。我々は、集合体を超短パルス光で励起することにより、金-金原子間の P_zσ 結合性軌道に電子を

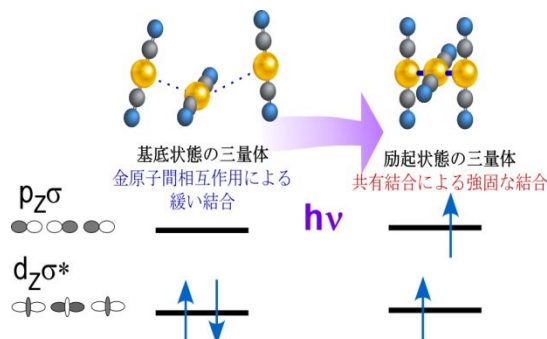


図1 ジシアノ金(I)集合体のフロンティア軌道と電子遷移¹

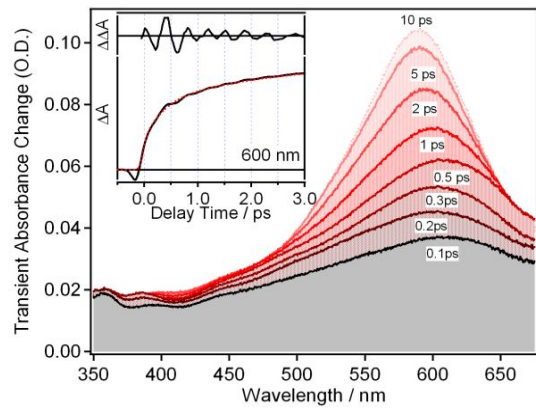


図2 [Au(CN)₂]⁻水溶液の過渡吸収スペクトル ([Au]=0.28mol/dm³, λ_{ex} = 310 nm) 内枠: 波長600nmにおける過渡吸収の時間変化と振動成分¹

移動し、前述の緩い結合からより強固な金原子間結合に変化させた。この瞬間を時間分解の可視光吸収分光法により観測した(図2)。この集合体は、可視域に会合数に応じた様々な波長の発光を示すことから、時間分解発光を観測することにより混合物に埋もれたごく短時間しか存在しない過渡種でも同定が可能である。また、量子化学計算から、金金間結合の距離と角度の変化に敏感に変化する強い電子遷移の存在が明らかとなった。このため、10 ps程度の時間をかけておこる極めて大きなスペクトル変化と、周期数百 fsの過渡吸収信号の強い振動(図2)が、金金間結合生成に伴って起こったより3量体の構造変化(金原子間の結合角が曲がった構造から直線的な構造への変化が、結合力の増加を駆動力として起こる)に対応することが証明出来た。上の成功の要因は、重金属原子の結合にかかわる電子遷移が特徴的な発光と光吸収遷移を持つため、発光、光吸収強度の時間変化から過渡種、ならびに構造の変化の同定が可能であることが挙げられる。さらに、我々の用いる超高速時間分解分光技術を駆使した光吸収・発光分光計測を行うことで、より確かな帰属が可能となったことが挙げられる。すなわち、重金属間結合の伸縮振動により、極めて強いビート信号が低波数(~ 100 cm⁻¹)領域に観測された。このことは、金属原子間結合の生成の瞬間を初めて捉えた成果として重要であるばかりでなく、観測された振動数から観測された分子が金(I)錯体の励起3量体であることを強く支持している。

いまひとつ、上記の研究では使われなかったが、近年発達してきた時間分解 X線分光計測法が、とくに金属錯体の系を対象とした場合、非常に有効であることを付け加えたい。電子の数が多い重金属を有する金属錯体は XAFS 信号が強い。かつ会合体では複数の金属イオンが存在するので、時間分解 XAFS により複数種の金属イオン間の光励起状態における距離変化を決定することにより、複雑な錯体の構造変化を計測できる。

このように、金属錯体の系を慎重にデザイン

し、超高速時間分解分光計測と時間分解 X 線分光を駆使することにより、分子集合体の構造変化のダイナミクスを明らかにすることができる。とくに、金属錯体集合体の X 線分光に対する感度がよいことから、単純な系よりむしろ詳細で正確な構造変形ダイナミクスの描像が期待できる。これは錯体化学を対象とした分子分光が広範な新しい科学に貢献するものである。本研究は、分子間の相互作用で支配される新しい機能を有する分子集合体を創生し、先端的時間分解分光を駆使してこれらの高次構造の変形ダイナミクスの詳細を明らかにすることを提案する。

2. 研究の目的

金(I)イオンなどの重金属原子に生ずる金属原子間相互作用により生成する金属錯体の会合体の光励起構造変形ダイナミクスを、超高速時間分解能を有する可視/紫外分光ならびに時間分解 X 線分光を用いて計測する。最近の申請者による研究で、金属錯体会合体の励起状態での光吸収信号が構造変化に鋭敏に反応することが分かった。この時間分解光吸収スペクトル計測に重金属原子間の距離変化を正確に計測できる時間分解 X 線分光を組み合わせることで、これまで正確な同定が難しかった会合体の構造変化ダイナミクスを正確に描き出す。その上で分子間相互作用を変化させて会合状況などをコントロールし、構造変化ダイナミクスとの関係を調べる。得られた情報から高次複雑系における超高速分子変形ダイナミクスのメカニズムを明らかにする。

3. 研究の方法

超高速可視・紫外光吸収・発光分光に加え、米国の Lin.X.Chen 教授の協力のもと、時間分解 X 線分光を用いて、金属原子間相互作用により複数の金属イオンが連なった金属錯体会合体の構造変形ダイナミクスを計測する。この系は構造変形に鋭敏な光吸収帯があることに加え、時間分解 X 線により複数の金属原子間の距離が計測できるので、金属錯体会合体の複雑な構造変形の様子を詳細に決定できる。計画では、まずシアノ錯体をはじめとする単純な系に対して時間分解 X 線分光実験を試みる。これと並行して上記の分光法による計測に有利な条件となるような新しい錯体の会合体の系を創生する。この際、発光性や特異な構造変形ダイナミクスのような新しい光機能の付加も試みる。最終的には、複雑系のダイナミクスに関する新しい知見を得ると同時に、会合構造の変化を対象とした高速時間分解分光研究の手法を確立する。

4. 研究成果

ジシアノ金会合体

ジシアノ金水溶液にテトラエチルアンモニウムを共存させると、高い収率で会合体が生成することが分かった。また、このとき共

存イオンがないときに比べて 50 倍以上高い収率で発光することが分かった(図 3)。温度依存性、粘度依存性、溶媒依存性、共存イオン依存性などを検討した結果、テトラエチルアンモニウムにより会合体が安定化していることが分かった。

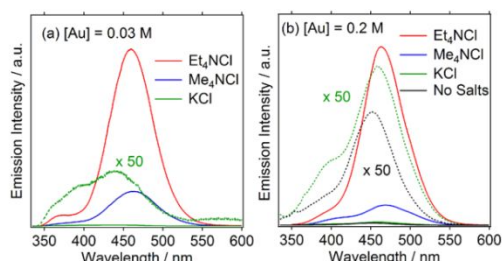


図 3 ジシアノ金水溶液の共存イオンによる発光スペクトルの変化² ($\lambda_{ex} \sim 320 \text{ nm}$)

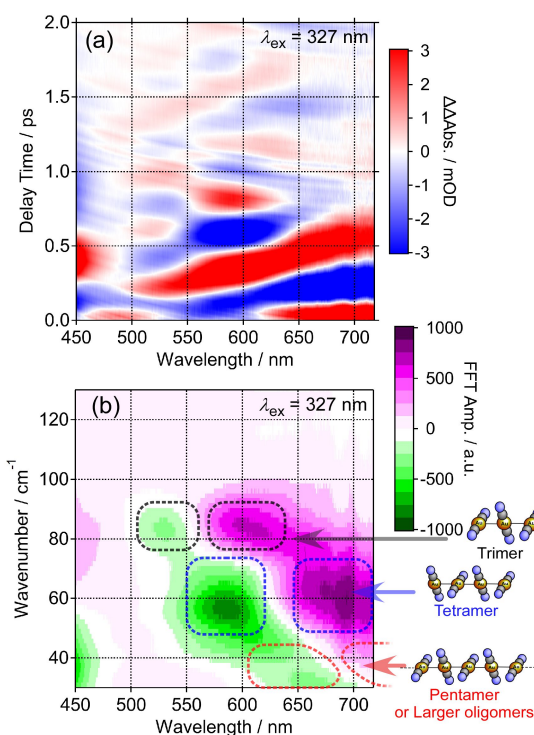


図 4 共存イオンを含むジシアノ金水溶液の共存イオンの過渡吸収信号に現れたビート変調成分(a)と振動成分の実部の振動数—観測波長の 2 次元プロット

この安定化した会合体に関して、過渡吸収分光法を用いて核波束運動の計測を行った結果、安定化しない場合に比べて 100 倍近く強い信号変調が得られた。フェイズ解析を含めたフーリエ変換を行う新しい解析手法を開発し、観測波長と振動数の関数として 2 次元図を作成した。この解析から会合種の詳細な同定を行うことが出来た(図 4)。また、大きな振動信号が得られたことは、金-金間結合による結合長距離が極めて甚大であることを示している。

金-金原子間距離変化を直接計測すべく、米国アルゴン国立研究所の大型加速器を用いて時間分解 X 線吸収分光計測を行った。上述の実験で見出した共存イオン効果によ

り会合度の高いジシアノキン水溶液を調整し、先行研究より格段に SN 比の高い条件にして計測したが、溶液中のモノマー由来の信号に阻害され、会合体の共存種から分離することが出来なかった。ここから、会合体の濃度を高くすることが重要であるとの知見を得た。

そこで、何種類かの共存分子を検討したところ、4 級アミン系カチオン性ポリマーを水溶液に共存させると、カチオン部位の濃度を金錯体と等濃度にしておけば、ほぼ全てのジシアノ金が 5 量体以上の会合体になることを見出した。今後、ポリマー共存下での会合体の時間分解分光計測を行う。

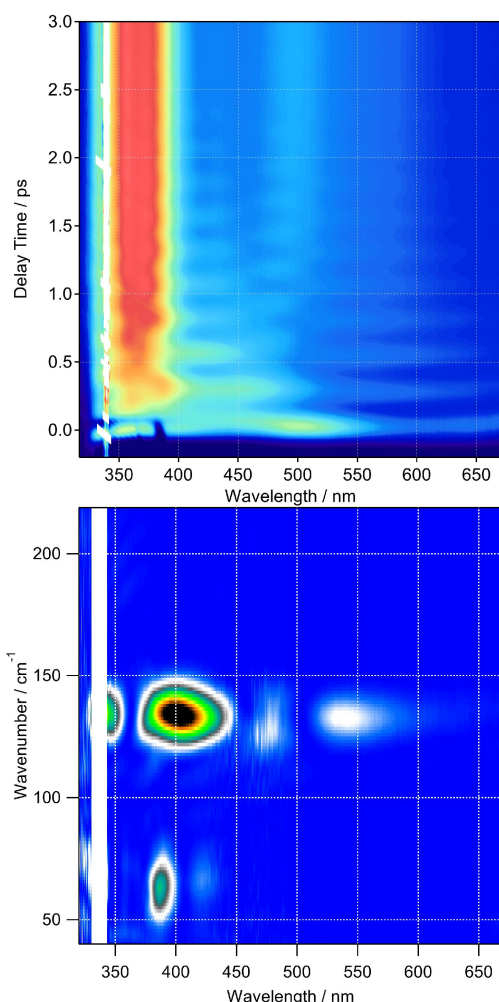


図 5 テトラシアノ白金水溶液の過渡吸収信号(上)と FFTPower スペクトルの観測波長と振動数の 2 次元プロット(下)

テトラシアノ白金会合体

テトラシアノ白金会合体に関して、共存イオンの効果を検討したところ、ジシアノ金とは異なり、4 級アンモニウムイオンでは会合度が著しく減少した。一方、ルビジウム、セシウムなどの比較的分子量の大きいアルカリカチオンを加えると、発光量子収率が増大することが分かった。会合体の安定度よりは、輻射速度が増大することが分かった。

テトラシアノ白金錯体の過渡吸収分光を行った結果、極めて大きな核波束運動が計測

された。白金原子間相互作用が関与すると、大きな核波束運動が発現することが示唆される。関連する白金錯体会合体のピート信号の計測が期待される。

<引用文献>

1. Iwamura, M.*, Nozaki, K., Takeuchi, S. and Tahara, T.* Real-time Observation of Tight Au-Au Bond Formation and Relevant Coherent Motion upon Photoexcitation of $[\text{Au}(\text{CN})_2^-]$ Oligomers *J. Ame. Chem. Soc.*, 135, 2013, 538–541
2. Wakabayashi, R. Maeba, J. Nozaki, K. Iwamura M. Considerable Enhancement of Emission Yields of $[\text{Au}(\text{CN})_2^-]$ Oligomers in Aqueous Solutions by Coexisting Cations *Inorg. Chem.* 55. 2016, 7739-7746

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 1 件)

Ryo Wakabayashi, Junichi Maeba, Koichi Nozaki and Munetaka Iwamura* Considerable Enhancement of Emission Yields of $[\text{Au}(\text{CN})_2^-]$ Oligomers in Aqueous Solutions by Coexisting Cations *Inorganic Chemistry*, 55, 7739-7746 (2016)
DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b01205

〔学会発表〕(計 20 件)

大久保伸之,野崎浩一,岩村宗高 強発光を示すジシアノ銀結晶の光物性研究第 27 回配位化合物の光化学討論会 2015

岩村宗高 野崎浩一 竹内佐年 田原太平 超高速時間分解分光による金(I)錯体会合体の構造変形ダイナミクスの観測 第 26 回配位化合物の光化学討論会 2015

岩村宗高 先端的時間分解分光計測による金属錯体の分子分光 錯体化学第 64 回討論会

打田孝明,野崎浩一,岩村宗高 アミノ酸による $\text{Eu}(\text{III})$ 錯体の誘起円偏光発光における配位子の置換基効果 第 27 回配位化合物の光化学討論会

M. IWAMURA, K. NOZAKI, S. TAKEUCHI, T. TAHARA Structural Change Dynamics of Oligomers of Gold(I) Complex Observed by Ultrafast Spectroscopy The 11th Australian Conference on Vibrational Spectroscopy / the 5th Asian Spectroscopy Conference 2016

岩村宗高*, 木本健嗣*, 野崎浩一*, 竹内佐年**, 田原太平 コヒーレントな振動で帰属されるジシアノ金 n 量体(n = 3)の水溶液中に

おける超高速ダイナミクス 第 10 回分子化学討論会 2016

大久保伸之、野崎浩一、岩村宗高 室温において青緑色発光を示す $K \cdot [(CH_3)_4N] \cdot [Ag(CN)_2]^+$ 結晶の発光中心についての考察 第 28 回配位化合物の光化学討論会 2016

岩村宗高、杉下凜太郎、木本健嗣、野崎浩一、竹内佐年、田原太平 テトラアルキルアンモニウム水溶液中において高い発光量子収率を示すジシアノ金(I)会合体の超高速励起状態ダイナミクス

Munetaka Iwamura, Koichi Nozaki, Satoshi Takeuchi, Tahei Tahara Ultrafast Structural Change of Oligomers Induced by Gold-Gold Bond Formation in Excited State Third International Symposium on the Photofunctional Chemistry of Complex Systems 2015

IWAMURA, Munetaka, WAKABAYASHI Ryo, MAEBA Junichi, NOZAKI, Koichi, TAKEUCHI Satoshi, TAHARA Tahei Photo-induced Structural Change of Auophilic Oligomers in Water Observed by Ultrafast Spectroscopy Pacifichem2015 2015

Munetaka Iwamura Evaluation of Circularly Polarized Luminescence from Lanthanide Complexes and Application to Chiral Sensing System 第 97 回日本化学会春季年会 2017

岩村宗高、野崎浩一、倉持光、竹内佐年、田原太平 水溶液中で 4 量体以上に会合したジシアノ金(I)錯体における項間交差と共存イオン 効果 第 29 回配位化合物の光化学討論会 2017

三箇将士、岩村宗高、野崎浩一、門馬由、竹田浩之、石谷治 ジフェニルホスフィンとジフェニルフェナントロリンを有する四座配位ヘテロレプ ティック型銅(I)錯体の超高速蛍光分光 第 29 回配位化合物の光化学討論会 2017

Nobuyuki Okubo, Junichi Maeba, Munetaka Iwamura, Koichi Nozaki, Katsuaki Konishi Aggregation-induced Switching of Photoluminescence Properties of Subnanometer Gold Clusters 第 97 回日本化学会春季年会 2017

Munetaka Iwamura Considerable enhancement of the emission yield of oligomers of $[Au(CN)_2]$ in water and their ultrafast excited-state dynamics Application of Photoactive Coordination Compounds 2017

岩村宗高・野崎浩一・倉持光・竹内佐年・田原太平 水溶液中における発光性ジシアノ金(I)会合体の失活プロセスと超高速励起状態ダイナミクス、および共存塩による発光増強 2017 年光化学討論会 2017

倉持光、竹内佐年、岩村宗高、野崎浩一、田原太平 フェムト秒時間分解インパルスラマン分光法によるジシアノ金(I)錯体会合体における金属間結合生成ダイナミクスの実時間追跡 第 11 回分子化学討論会

竹内佐年、倉持光、岩村宗高、野崎浩一、田原太平 超高速時間領域ラマン分光による金原子間結合生成過程の実時間追跡理研シンポジウム 第 5 回「光量子工学研究」2018

Satoshi Takeuchi, Hikaru Kuramochi, Munetaka Iwamura, Koichi Nozaki Tahei Tahara Ultrafast Time-Domain Raman Study of Bond Strengthening in Oligomers of Au(I) Complex TRVS2017 2017

M. Iwamura*,1 R. Wakabayashi1, K. Nozaki,1 S. Takeuchi2 and T. Tahara2 Excited State Dynamics in Tetramer and Larger Oligomers of $[Au(CN)_2]$ in Water ISPPCC2017, 2017

H. Kuramochi, S. Takeuchi, M. Iwamura, K. Nozaki, T. Tahara Direct Observation of the Tight Au-Au Bond Formation in $[Au(CN)_2]$ Oligomers by Ultrafast Time-Domain Raman Spectroscopy FEMTO13, 2017

岩村宗高・竹林果穂・若林涼・野崎浩一 4 級アンモニウムをカウンターカチオンとしたジシアノ金(I)会合体の発光に対する圧力効果 第 98 回日本化学会春季年会 2018

〔その他〕
ホームページ等
<http://www3.u-toyama.ac.jp/nozaki/>

6. 研究組織
(1)研究代表者
岩村宗高 (Iwamura Munetaka)
富山大学理工学研究部 講師
研究者番号：60372942

(4)研究協力者
Lin X. Chen