

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 9 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2015

課題番号：25620116

研究課題名(和文) X線 - 深紫外～可視多次元相関分光法の開拓

研究課題名(英文) Development of Multi-Dimensional Correlation Spectroscopy Between X-ray- and Deep Ultraviolet-Visible Optical Absorption

研究代表者

原田 明 (Harata, Akira)

九州大学・総合理工学研究科(研究院)・教授

研究者番号：90222231

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：シンクロトロン光施設の利用は有効だが実験的制約が大きく、化学反応のその場観察への適用には困難が伴う。そこで本研究では、紫外可視吸収スペクトルから得る情報の最大化を目的として、X線吸収-紫外可視吸収相関分光法を新規開発した。数種類の鉄錯体溶液について、吸収スペクトル測定結果を元データとして取得の上、相関解析を行い、紫外可視スペクトルとX線吸収端構造や動径構造関数との相関を得ることに成功した。

研究成果の概要(英文)：X-ray absorption spectroscopy using synchrotron radiation recently gives us valuable information even for structural changes of metal complexes in liquid solution during chemical reactions. However, the fact that the use of a synchrotron radiation facility has large restrictions on time and experimental conditions makes it difficult to apply the method to investigate in-situ chemical reactions in a laboratory. We aimed to develop a new method of a correlation spectroscopy between absorption of X-ray and ultraviolet-visible (UV-Vis) regions to maximize scientific information in an UV-Vis absorption spectrum. Correlations between the two far-separated energy regions are successfully obtained from absorption spectra measured, under controlled measurement conditions of temperature or anion concentration, as a correlations between UV-Vis absorption peaks and X-ray absorption thresholds or a radial structural functions.

研究分野：分析化学

キーワード：多次元相関分光法 X線吸収 深紫外可視吸収 スペクトル分析 鉄触媒 金属錯体 溶液 シンクロトロン光

1. 研究開始当初の背景

(1) 金属錯体の中心金属の価数と配位構造は、触媒化学、光化学、生化学における反応生成物の選択性、収率に大きく影響するため、反応中における構造変化・価数変化は非常に重要な情報である。近年、シンクロトロン光を利用したX線吸収分光法の進歩により、反応のその場で金属錯体の構造を解析することが可能となっている。しかしながら、シンクロトロン光施設の利用は時間的制約や実験環境的制約が大きく、実験室で行う反応系のその場観察への適用には困難が伴う。

(2) 研究代表者らは、これまでの波長 200 ~ 400 nm の紫外光の吸収や蛍光に着目した研究を進める中で、“紫外領域における複雑な吸収帯は、分子の構造情報と密接に関連しているものの、特に多成分系においては溶媒和も含めた複雑さもあり、完全なスペクトルの解析が困難である”ことを理解している。

(3) このような複雑なスペクトルを解析する手段として、系に外部摂動を与えて得られる多数のスペクトルを数理的に処理する多次元相関分光法が、特に赤外吸収スペクトルにおいて大きく成功を収めている (I. Noda, *Appl. Spectrosc.* **1993**, *47*, 1329.)。この進展は、黎明期の研究者の卓越した発想に加え、計算機の進歩による寄与が大きい。

(4) 研究代表者らは近年、佐賀県立九州シンクロトロン研究センター (SAGA-LS) における九州大学硬X線ビームライン (BL-06) の設営に携わり、その中でX線吸収微細構造 (XAFS) 測定システムが金属錯体の構造を解析するための有用なツールであり、紫外・可視吸収スペクトルでは帰属の困難な価数情報、配位構造状態をその場観測可能であることを認識した。特に、溶液系についても利用できる手法であることは触媒化学への貢献が期待できる。測定時間の短縮も進みつつあり、昨今の状況は赤外吸収スペクトルに相関分光法が適用された黎明期に類似していることに思い至っていた。

2. 研究の目的

(1) X線吸収-紫外可視吸収相関分光法を新規に開発し、紫外可視吸収スペクトルから得る情報を最大化する。この手法により、紫外可視吸収スペクトルデータからX線吸収分光法により得られる価数/構造データを推定するシステムを構築し、従来は困難であった反応中の価数、配位構造の変化等を、紫外可視吸収スペクトルによりその場解析するシステムを実現する。

(2) 本研究は、これまで不明瞭であった紫外可視吸収スペクトルの短波長の吸収の帰

属を明瞭にすることから、学術的に意義を持つ。また系統的な XAFS/紫外可視吸収スペクトルのデータベース化により、未知の化合物あるいは多成分系について、紫外可視吸収スペクトルの測定のみにより錯体の価数、構造を解析可能とするもので、従来 XAFS でのみ得られた情報を実験室環境で廉価に提供可能とし、実験コストを下げるという点でも意義を持つ。

3. 研究の方法

(1) SAGA-LS の九州大学ビームラインにおけるX線吸収スペクトル測定システムに、設備備品として購入するポータブル分光光度計システムと、新規に試作する試料セルを導入した新規測定系を構築する。X線吸収スペクトル測定は、透過法ないしは蛍光法を用いる。試料セルは、測定条件 (温度、配位子濃度、光化学反応用の紫外光照射等) を逐次制御可能なものを作製し、異なる条件下でのX線吸収スペクトル、および可視紫外吸収スペクトルの測定に供する。必要に応じて同時測定も可能な測定系とする。

(2) 鉄錯体溶液系を試料として、測定条件を逐次変化させながらX線吸収スペクトル (吸収端および広域) 紫外可視吸収スペクトルを測定し、データを蓄積する。測定条件を検討し、2つの3桁エネルギーの異なる光の領域で可能な限り同時測定を行える条件を見いだして、測定する。ここで鉄錯体に注目するのは、環境負荷を考慮する必要が無い触媒系として近年目に注目されているにも関わらず、この系の反応解析には難があるからである。有機合成化学者が最も頼りにしている解析法である核磁気共鳴分光は、鉄系試料がしばしば持つ常磁性のために威力を発揮できない。故に、別の解析手法が強く求められている。

(3) X線吸収スペクトルと紫外可視吸収スペクトル、両者のデータを元に相関を計算し、2次元相関スペクトルを得る。2次元相関の計算には、2Dshige (c) [Shigeaki Morita, *Kwansei-Gakuin University*, 2004-2005] を用いる。解析では、X線吸収端構造と紫外可視スペクトルとの相関、および、動径構造関数と紫外可視スペクトルとの相関の取得を試みる。

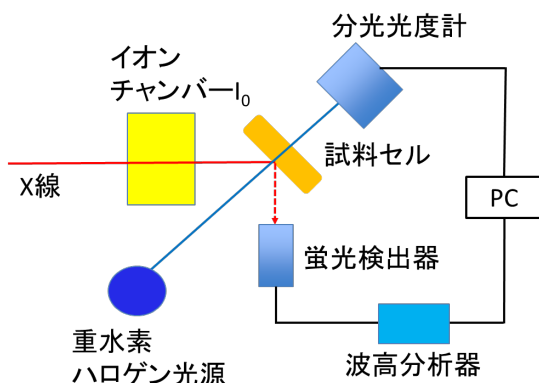
(4) 種々の試料系について、測定および相関解析を進める。結果に基づいて、鉄錯体の紫外可視吸収スペクトルの吸収帯の帰属を明確にするとともに、X線吸収スペクトルから抽出される価数や配位数の情報を、紫外可視吸収スペクトルのみから推定すべく検討し、構造推定の可能性を探求する。

4. 研究成果

(1) 試料セルを試作・改良するとともに測

定系(図1)を完成し、SAGA-LSの九州大学ビームラインにおいて蛍光法によるX線吸収スペクトル(蛍光XAFS)と紫外可視吸収スペクトルの同時測定を実現した。温度可変型セルおよびフローセルも利用可能としている。試料条件によるが、数分で1スペクトルを測定するのは容易となっている。なお、SAGA-LSでの蛍光XAFS測定結果は、同じ試料条件でSpring8において透過法を用いて測定した結果と対比して検討し、精度や確度を確認している。

(A)



(B)

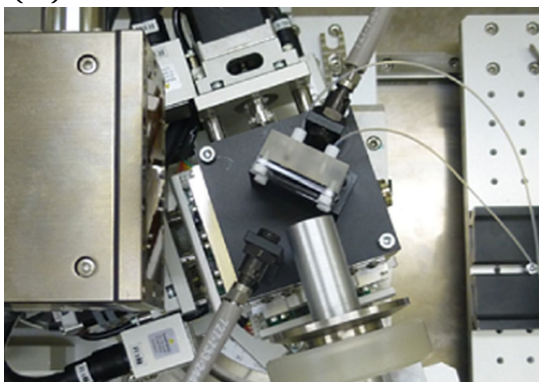


図1 九大ビームライン(SAGA-LS/BL-06)のシリコンドリフト検出器を用いた蛍光XAFSと紫外可視吸収同時測定装置。(A)概略図、(B)上方から撮影した写真。位置関係は(A)と同じ。

(2) 次の12種類の試料系について異なる測定条件下における2つの波長領域(X線、紫外可視)のスペクトルを得るのに成功した。

- (a) FeCl_3 系 塩化鉄()水溶液
- (b) $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 系 フェロセン-エタノール溶液
- (c) FeSO_4 系 硫酸鉄()水溶液
- (d) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 系 硫酸鉄()水溶液
- (e) $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 系 硫酸アンモニウム鉄()水溶液
- (f) $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 系 硫酸アンモニウム鉄()水溶液

- (g) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 系 フェリシアン化カリウム水溶液
- (h) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 系 フェロシアン化カリウム水溶液
- (i) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 触媒系 ペンタカルボニル鉄-トルエン溶液
- (j) $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ 触媒系 ドデカルボニル三鉄-トルエン溶液
- (k) 光反応系 $\mu_2, ^3, ^5$ -acenaphthylene $\text{Fe}_2(\text{CO})_5$ -トルエン溶液
- (l) スピנקロスオーバー系 $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2](\text{BPh}_4)_2$ -エタノール溶液

(3) 相関解析を行い、幾つかの試料系において明確な相関が観測できることを見いだした。それらについては、吸収端領域および広域のいずれか、または両方について、紫外可視吸収との明瞭な2次元相関スペクトルの取得に成功した。

(4) 塩化鉄水溶液中の鉄イオンの配位子交換系では、X線吸収端領域と紫外可視吸収とで明瞭な2次元相関スペクトルを得ている。X線吸収端波長近傍と、紫外可視スペクトルのピークおよび谷底の波長とで吸収に明瞭な正の相関があることを見いだした。これを根拠として、X線吸収で現れる配位構造への特定の発色団への帰属の明確化を試みている。また、解析の過程で、2次元相関スペクトルをより見易くする手法として、1次微分スペクトルの2次元相関を得る手法を提案して用いている(図2)。

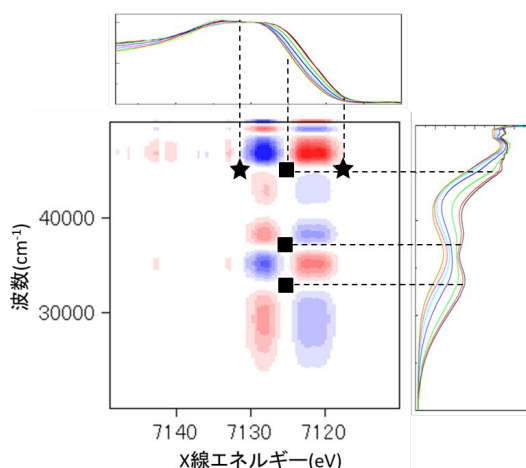


図2 微分X線吸収と微分紫外吸収の2次元相関スペクトル。試料、塩化鉄水溶液。

(5) スピנקロスオーバー系の相転移点を挟むスペクトルの温度依存測定結果からは、広域X線吸収スペクトルの微細構造から求めた動径構造関数と紫外可視吸収とで明瞭な2次元相関スペクトルを得ている。配位数がピークないしはシヨルダ-構造を持つ結合距離の位置で、紫外可視スペクトルのピークお

よび谷底の波長の吸収に明瞭な負の相関があることを見いだした。これについても、紫外可視領域に現れる吸収帯の錯体構造への帰属の明確化を試みた。

(6) 光反応系では、可視紫外吸収スペクトルのショルダー部分の反応進行に伴う明瞭な変化にも関わらず、X線吸収端領域のシフトは僅かであり、動径構造関数も十分なSN比で議論することはできなかった。これは、溶液系の化学反応を行う実験条件下で、必ずしもX線吸収スペクトル測定が容易ではないことに起因し、検討の余地が残る。

(7) 以上の研究成果の一部は、国内・国際学会等で発表済みである。また、一部はより詳細な検討を必要とする課題としてまとめている。

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0件)

[学会発表](計6件)

原田 明、光ビーム照射で生じる諸現象の高感度・高精度計測に基づいた分子情報の未開拓領域探索法の探索 [2015年度九州分析化学会賞受賞講演]、2015年度公益社団法人日本分析化学会九州支部講演会 (2015年11月20日、鹿児島・京セラ国分工場)

原田 明、三星 智、杉山 武晴、溶液中鉄錯体のX線-紫外可視光吸収相関、日本分析学会第64年会 (2015年9月9日、福岡・九州大学)

Satoru Mitsuhashi, Takeharu Sugiyama, Akira Harata, Development of correlation spectroscopy between X-ray and ultraviolet-visible absorption for analysis of Fe ions in liquid solution, RSC (Royal Society of Chemistry) Tokyo International Conference (2014年9月4日、千葉・幕張メッセ)

三星 智、杉山 武晴、原田 明、X線-紫外可視相関分光法の開発と鉄錯体の状態解析、第17回XAFS討論会 (2014年9月1日、徳島・徳島大学)

原田 明、国際教育/萌芽研究: グリーンアジア国際戦略/X線-紫外可視相関分光の試み [依頼講演]、佐賀大学シンクロトロン光応用研究センター講演会 (2013年12月19日、佐賀・サンメッセ鳥栖)

三星 智、杉山 武晴、原田 明、X線-紫外可視相関分光法の開発と溶液系における鉄の状態解析、第50回化学関連支部合同九州大会 (2013年7月6日、福岡・北九州国際会議場)

[図書](計0件)

[産業財産権]
出願状況 (計0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

取得状況 (計0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

[その他]
ホームページ等
http://www.mm.kyushu-u.ac.jp/lab_07/members/harata/AHDB_01.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

原田 明 (HARATA, Akira)
九州大学・大学院総合理工学研究院・教授
研究者番号: 90222231

(2) 研究協力者

杉山 武晴 (SYGIYAMA, Takeharu)
九州大学・シンクロトロン光利用研究センター・准教授
研究者番号: 80391994

三星 智 (MITSUHOSHI, Satoru)
九州大学・大学院総合理工学府・修士課程