

令和 5 年 6 月 16 日現在

機関番号：13201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05526

研究課題名(和文) 時間分解円偏光分光による遷移金属錯体の励起状態キラルダイナミクスの研究

研究課題名(英文) Study of excited state chiral dynamics of transition metal complexes by time-resolved circular polarization spectroscopy

研究代表者

岩村 宗高 (Iwamura, Munetaka)

富山大学・学術研究部理学系・講師

研究者番号：60372942

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)：光励起状態の金属錯体について、円偏光発光分光を含めた時間分解発光測定を行った。励起状態でヤーン・テラー変形を示す銅(Ⅰ)錯体を円偏光励起し、この発光の円偏光異方性の時間変化をフェムト秒時間領域で計測したが、十分な強度の円偏光異方性信号が得られなかった。一方、ナノ秒時間領域で行ったEu錯体と、キラルなコバルト錯体が共存する水溶液の時間分解発光信号の円偏光異方性を計測したところ、短寿命種に強い円偏光異方性があることが見出された。Eu錯体とCo錯体が遭遇イオン対を形成することで、エネルギー移動による消光反応が起こると同時に、キラルな構造変形がEu錯体におこることが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

アキラルな[Eu(pda)₂]-がキラルな[Co(en)₃]³⁺により円偏光発光を示すことが明らかとなった。アミノ酸以外のキラル分子で円偏光を[Eu(pda)₂]-に誘起するはじめての例である。時間分解CPLを計測することにより、短寿命種がCPLを示すことが分かった。これは時間分解CPLの有効性を示した珍しい例のひとつである。一方、フェムト秒時間分解CPLでは課題を残すことになった。直励起で励起縮重状態を生成する系にて再検討する必要がある。

研究成果の概要(英文)：Time-resolved emission measurements, including time-resolved circularly polarized luminescence (CPL) spectroscopy, have been carried out for photo-excited transition metal complexes. A copper(Ⅰ) complex exhibiting Jahn-Teller structural change in the excited state was excited by circularly polarized light, and the temporal profiles of the femto-second time-resolved CPL was measured in the femto - pico second time regions. However, no detectable CPL signal was obtained. On the other hand, when we measured the nano - milli second time-resolved CPL of aqueous solutions containing Eu complex and chiral cobalt complexes, we found intense CPL signals in the microsecond time region on the temporal profiles. This is an evidence of that the encounter complex formation between the Eu and Co complexes causes the quenching reaction due to energy transfer and the chiral structural change of the Eu complex by the interactions between the Eu and the Co complexes.

研究分野：錯体化学 分子科学

キーワード：金属錯体 希土類 円偏光発光 時間分解発光 キラル 光学選択的反応 アロステリック効果 遭遇イオン対

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

近年、円偏光発光分光 (CPL 分光) を用いた研究が多数報告されるようになり、関連する研究の裾野が急劇に広がっている。しかしながら、時間分解 CPL 分光の観測例は少なく、1990 年代にミリ秒からマイクロ秒程度の時間範囲で観測された例がいくつか報告されているのみであった (Handbook on the Phys. and Chem. of RE, vol34, 289)。さらに、ピコ秒からフェムト秒時間領域における時間分解円偏光発光の観測例は固体半導体における磁場効果に誘起された円偏光発光の動的挙動を観測した例が報告されているが、申請者らの知る限り、分子を対象とした報告例は世界的にも未だない。

2. 研究の目的

CD 分光法にはない CPL のもつ利点は、励起状態におけるキラリティを観測出来る点である。光誘起により生成する励起分子を対象とする場合、超短光パルスレーザーを用いた時間分解分光法で緩和過程の実時間観測が可能であることを考え合わせると、励起分子を観測対象とする CPL 分光は、励起状態での構造や電子状態の変化、不斉反応のダイナミクスなどを対象とした励起状態の時間分解観測に用いられることで、真価を発揮できると結論できる。ここから得られる情報は、分子認識、不斉発生、分子構造変化など、基礎科学に重要な知見を与えると期待される。CPL 分光と、時間分解発光分光の 2 種の発光分光法を組み合わせ、フェムト秒からナノ秒時間領域で計測できる時間分解 CPL 分光システムを開発し、キラルな励起状態のダイナミクスの計測を行う。

3. 研究の方法

3. 1. 誘起 CPL を示す希土類錯体における反応の光学選択性評価

[Eu(pda)₂] (pda = 1, 10 phenanthroline 2,9 dicarboxylic acid) はアキラルな錯体であるが、アルギニンが共存する水溶液中では強い CPL を示す。この水溶液中に [Co(en)₃]³⁺ (en = ethylenediamine) を消光剤として共存させると、[Co(en)₃]³⁺ がラセミ体のときは発光減衰曲線が単一指数関数で減衰したが、光学分割された [Co(en)₃]³⁺ では 2 成分の減衰曲線を示した。これは、[Eu(pda)₂] の光学選択性を示すことを示唆している。そこで、[Eu(pda)₂]、アルギニン、キラル消光剤が共存する水溶液の時間分解 CPL を計測する。得られた CPL 信号の時間変化と、減衰曲線から得られる時定数および定常 CPL 強度から、光学選択的消光反応の速度定数を決定する。消光剤依存性、溶媒依存性、温度依存性を観測し、光学選択性のメカニズムを調べた。

3. 2. 銅錯体の Jahn-Teller 変型プロセス

よく知られている通り、d 電子を 9 つ有する銅(II)錯体は、d 軌道が縮重するような対称性の高い構造をとることが出来ず、Jahn-Teller 効果により歪んだ構造を有する。一方、銅(I)錯体は d 軌道が全て占有されているので、対称性の高い構造を持つ錯体が多い。こうした銅(I)錯体の金属・配位子電荷移動 (MLCT) 吸収帯を光励起すると、d 軌道が縮重した励起状態が生成する。励起光が円偏光のとき、構造変型がおこる前の縮重状態は角運動量保存則により吸収した円偏光由来の軌道角運動量を持つことが予想される。この状態は Jahn-Teller 効果による構造変型により縮重が破れ、軌道角運動量が喪失すると予想される。本研究では、MLCT 吸収帯を持つ典型的銅(I)錯体である [Cu(dmphen)₂]⁺ (dmphen = 2,9- dimethyl-1,10-phenanthroline) を円偏光で光励起し、その蛍光を開発した蛍光アップコンバージョン式 CPL 分光システムで観測した。

3. 3. 時間分解円偏光分光システム

ナノミリ秒 CPL 分光装置：ナノミリ秒 CPL 分光装置は、すでに文献に報告されているものを参考に構築する。通常の発光寿命測定システムにアロマト波長版とグランテラープリズムを挿入し、左右円偏光ごとに発光の時間変化を計測した。発光の時間変化の時間積分値を、定常状態の円偏光スペクトルの対応する波長における円偏光違法性強度で規格化し、円偏光違法性のナノ秒時間変化を得た。

フェムト秒 CPL 分光装置：フェムト秒アップコンバージョン法は、フェムト秒からピコ秒程度までの蛍光の時間変化を計測するために確立された分光法である。蛍光アップコンバージョン分光システムの試料と、アップコンバージョン光を生成させる非線形結晶の間にアロマト波長版を組み込み、アップコンバージョン光の強度を検出することで円偏光の強度を計測した。

4. 研究成果

4. 1. [Eu(pda)₂] とアミノ酸を共存させた系で、[Co(en)₃]³⁺ による消光反応を行ったところ、L 体と D 体のアミノ酸、あるいは Δ-と Λ-[Co(en)₃]³⁺ を用いて行った消光反応速度に、検知できる速度の違いはなかった。一方、アミノ酸を入れないで [Eu(pda)₂] と [Co(en)₃]³⁺ を共存させたところ、強い円偏光スペクトルが得られた。この系の定常円偏光発光スペクトル、時間分解円偏光発光スペクトルおよび発光寿命解析を行うことで、円偏光発光の発現メカニズムを明らかにした。すなわち、時間分解円偏光発光計測を行ったところ、数マイクロ秒の時定数で減衰する速い成分と、1 ms 程度で減衰する遅い成分が計測されたが、速い成分に強い円偏光違法性があることが分かった。[Eu(pda)₂] の発光は [Co(en)₃]³⁺ へのエネルギー移動により消光されるため、発光寿命が短くなる。静的に会合した [Eu(pda)₂] と [Co(en)₃]³⁺ のイオン対での短い発光寿命を示す [Eu(pda)₂] が、[Co(en)₃]³⁺ との会合によりキラルな形状になるため、円偏光が誘起されると考えられる。

4.2. $[\text{Cu}(\text{dmphen})_2]^+$ のアセトニトリル溶液に対して 400 nm の円偏光を照射し、円偏光違法性を 10 ps 程度までの時間領域でフェムト秒時間分解計測実験を行った。しかしながら、誘起な円偏光違法性強度は計測されなかった。400nm の光吸収に対応する $[\text{Cu}(\text{dmphen})_2]^+$ の吸収帯は、 $S_2 \leftarrow S_0$ 遷移に帰属されるので、励起直後に S_2 状態から S_1 状態に 40fs 程度の時定数で緩和する過程が存在する。この過程で円偏光励起により生成した角運動量が失われている可能性がある。 $S_1 \leftarrow S_0$ 直励起で縮重状態に励起できる試料での計測を検討している。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3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 Iwamura Munetaka, Fukui Airi, Nozaki Koichi, Kuramochi Hikaru, Takeuchi Satoshi, Tahara Tahei	4. 巻 59
2. 論文標題 Coherent Vibration and Femtosecond Dynamics of the Platinum Complex Oligomers upon Intermolecular Bond Formation in the Excited State	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 23154 ~ 23161
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202011813	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 Munetaka Iwamura, Rina Urayama, Airi Fukui, Koichi Nozaki, Li Liu, Hikaru Kuramochi, Satoshi Takeuchi, Tahei Tahara	4. 巻 25
2. 論文標題 Spectroscopic mapping of the gold complex oligomers (dimer, trimer, tetramer, and pentamer) by excited-state coherent nuclear wavepacket motion in aqueous solutions	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 966-974
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2CP04823J	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 Masashi Sanga, Munetaka Iwamura, Kosuke Nakamura, Koichi Nozaki, Hiroyuki Takeda, Yu Monma, Osamu Ishitani	4. 巻 25
2. 論文標題 Structural Change Dynamics of Heteroleptic Cu (I) complexes Observed by Ultrafast Emission Spectroscopy	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 15873-15884
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D3CP01473H	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5件（うち招待講演 2件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Munetaka Iwamura, Miho Sakai, Yuzuki Nakauchi, Koichi Nozaki
2. 発表標題 CPL and CD spectra of achiral Eu(III) complex in solution containing amino acids
3. 学会等名 第102回日本化学会春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Munetaka Iwamura, Hikaru Koike, Tatsuya Iwashita and Koichi Nozaki
2. 発表標題 Chiral sensing microscopy using circularly polarized luminescence of lanthanide complexes with homo- or hetero-association of chiral amino acids
3. 学会等名 Pacifichem 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 渡邊 ほのか, 岩村 宗高, 野崎 浩一, 高梨 司, 倉持 光, 田原 太平
2. 発表標題 溶液中におけるジピリジル白金(II)錯体会合体の励起状態ダイナミクス
3. 学会等名 第70回錯体化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Munetaka Iwamura, Koichi Nozaki
2. 発表標題 Chiral sensing using circularly polarized luminescence of Eu(III) complex with chiral amino acids with allosteric mechanism
3. 学会等名 18th international workshop on supramolecular nanoscience of chemically programmed pigments (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 M. Iwamura, H. Watanabe, K. Nozaki, T. Takanashi, H. Kuramochi, and T. Tahara
2. 発表標題 Ultrafast Dynamics of Platinum(II) Complex Oligomers
3. 学会等名 International symposium of photochemistry and photophysics of coordination compounds (招待講演)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
--	---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------