

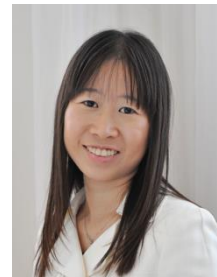
アミノ酸誘導体による希土類錯体の合成：同時多色発光材料の設計

研究代表者

岩倉 いずみ 神奈川大学工学部化学教室 准教授

共同研究者

赤井 昭二 神奈川大学工学部物質生命化学科 准教授



1. 研究の背景と達成目標

分子振動周期よりもパルス時間幅が十分に短い可視-サブ 10-fs パルス光を発生させ、分子振動を振動の実時間で計測可能な測定装置を構築する。例えば、1000~2000 cm^{-1} に現れる官能基由来の分子振動は 33~20 fs 周期の振動である。そのため、パルス幅が 10 fs よりも短い光を用いると、分子が一回振動する間に 5 点以上計測することが可能となり、反応に伴う分子構造の変化を分子振動の実時間変化として計測できる。分光計測により発光に伴うエネルギー移動過程を解析し、得られた知見に基づきアミノ酸誘導体などを配位子として用いる生体に優しい発光錯体を開発する。

2. 主な研究成果と社会、学術へのインパクト

・可視-極限的超短パルス光発生による分子振動の実時間分光

パルス時間幅が 9.5 fs の可視-極限的超短パルス光を発生させ、発光錯体の分子振動の実時間分光を試みた。その結果、従来は不可能であると考えられてきた分子間光反応の実時間振動分光が実現した。

・発光錯体のエネルギー移動過程の分光分析

配位子-金属間のエネルギー移動効率に加えて、金属内の各エネルギー準位間のエネルギー移動効率を考慮した発光材料設計が重要であることを見出した。

3. 研究成果

・可視-極限的超短パルス光発生による分子振動の実時間分光

チタン・サファイア再生増幅器からの出力光(100 fs, 800 nm, 1 kHz)をビームスプリッター (Bs)により2分した(図1)。一方をサファイア板(Sa)に入射し、自己位相変調により周波数帯域を広げ白色光(種光)とした。他方は2次の非線形結晶(B₁)に入射し得られる第2高調波を励起光とした。これらの種光と励起光とを非共直線角で B₂ 結晶に入射し、広いスペクトル領域において位相整合条件を満たすことで、種光のエネルギーを増幅した。群遅延補償鏡対、および、回折格子 (G)と可変形鏡 (D)を用いるパルス幅圧縮系を用いて可視-超短パルス光の時間的な媒質分散を補償し、サブ 10-fs パルス光を発生させた。さらに、分子振動-実時間分光装置を構築し、Na₂(TCNQ)₂ の発光に伴う瞬時的分子振動変化を実時間計測した。その結果、原系 [TCNQ]⁻ の側鎖部の CC 結合は 1.5 重結合であり光励起直後には伸縮振動が 1410 cm^{-1} に現れるが、光励起 300 fs 後に 1450, 1350 cm^{-1} へ高波数・低波数シフトする様子が計測された(図2)。光励起により TCNQ と TCNQ²⁻ とに不均化し、側鎖部の CC 結合は TCNQ では 2 重結合に、TCNQ²⁻ では 1 重結合になるため、高波数・低波数シフトしたと帰属できる。

以上、金属イオンで2分子を架橋すれば、分子衝突によるコヒーレンス消失を回避できることが示され、従来不可能であると考えられてきた分子間光反応に伴う分子振動の実時間計測を初めて実現した。

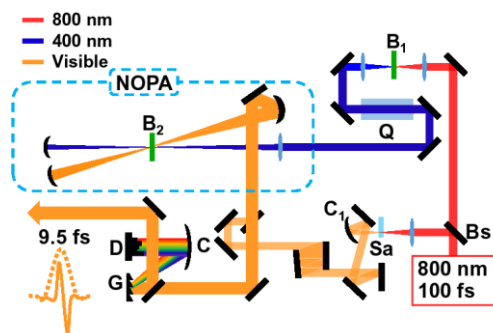


図1. 可視-極限的超短パルス光発生装置

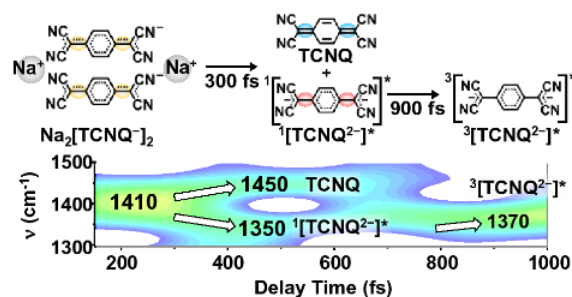


図2. $\text{Na}_2(\text{TCNQ})_2$ 不均化反応に伴う分子振動の実時間変化

・ 発光錯体のエネルギー移動過程の分光分析

水中で発光する2,3-ピラジンジカルボン酸を配位子とするEu 錯体のエネルギー移動過程を計測したところ、 $^5\text{D}_3$ エネルギー準位経由の移動過程が示唆された。また、種々の生体関連発光物質を配位子として希土類錯体を合成し、エネルギー移動効率を計測した。その結果、金属内での各エネルギー準位間のエネルギー移動効率を考慮した発光材料設計が重要であることを見出した。

4. 今後の展開

分子内光反応の解析に特化するしかなかった分子振動の実時間分光を分子間反応へと応用する手法を開発した。今後、医薬品合成や触媒反応の機構解析などに応用できると考えられ、新たな反応開発に貢献すると期待される。

5. 発表実績

- * “コヒーレント分子振動励起反応の開発と遷移状態分光の研究”
平成 29 年度 科学技術分野の文部科学大臣表彰 若手科学者賞.
- * Transient process spectroscopy for the direct observation of inter-molecular photo-dissociation,
S. Hashimoto, A. Yabushita, I. Iwakura*, *Structural Dynamics*, **4**, 054901 (2017).
- * “遷移状態分光法を利用した反応機構解析”
岩倉いずみ, 新規素材探索研究会第 15 回セミナー, 横浜, 2016 年 6 月 (招待講演).
- * “反応に伴い化学結合が解離・生成する様子をみたいと思いませんか?”
岩倉いずみ, 女性技術者科学者国際会議, 横浜, 2017 年 7 月 15 日 (依頼講演).
- * “Tb-Ln 混合金属配位高分子錯体の発光特性” 由茅貴士・藤巻輝彦・橋本征奈・織作恵子・岩倉いずみ
第 70 回記念有機合成化学協会関東支部シンポジウム、長岡、2015 年 11 月.
- * “発光性二次元ネットワーク錯体における陰イオンおよび溶媒の効果” 藤巻輝彦・由茅貴士・橋本征奈・
織作恵子・岩倉いずみ, 第 70 回記念有機合成化学協会関東支部シンポジウム、長岡、2015 年 11 月.
- * “発光性化合物によるランタニドイオンの励起と光学特性”
織作恵子・児玉拓哉・岩倉いずみ, 日本化学会第 97 春季年会, 横浜, 2017 年 3 月.