

## 課題名(タイトル):遷移金属錯体の超高速ダイナミクスの研究

利用者氏名:○岩村宗高

理研における所属研究室名:田原分子分光研究室

我々は溶液中における金(I)錯体や白金(II)錯体の会合体の構造変型を含む超高速緩和過程について研究している。会合体を形成する錯体の水溶液中では、様々な会合度の会合体が互いに平衡状態にあり、これらの会合種が多様な発光物性を与える。こうした発光物性を調査・解析するためには、溶液中に混在する様々な励起会合種を分光学的に識別するための分光データが極めて重要である。我々は、超高速時間分解分光計測で得られる時間領域の分光信号に、励起会合体の振動に関する情報が含まれることに着目し、吸収信号の時間変化の変調成分を解析することにより、吸収を与えている励起種の吸収帯の帰属できることを見出した。この情報に基づき、混在する励起種のダイナミクスの詳細を明らかにすることができる。この際、振動情報と励起会合体の関係を知るためには、量子化学計算による励起状態における会合体の基準振動解析などの理論計算が必須となる。

いくつかの金(I)錯体や白金(II)錯体の光励起状態における会合体について、励起状態の振動や発光についての実験データを得たので、これらの帰属を行うために計算を行った。前年から引き続き行っているジシアノ金とテトラシアノ白金錯体を混在させた水溶液の過渡吸収の時間変化から得られた振動数と、蛍光スペクトルから、励起1重項状態で白金錯体2分子、金錯体1分子が会合したもの(Pt-Au-Ptヘテロ会合体)が生成していることが明らかとなった。また、ポリピリジン白金(II)の2量体について計算を行った。励起1重項状態の2量体が2種類の構造をとることを明らかにした。

**具体的な利用内容、計算方法** Los Alamos relativistic effective core potential (LANL2DZ)を基底関数として使い、Perdew, Burke, および Ernzerhof による半経験的手法(PBE1PBE)による TDDFT、DFT 計算を行った。PCM 法を用いて溶媒効果を導入した。計算は、全て Gaussian16 を用いて行った。

**結果:** 前年に Pt-Au もしくは Pt-Au-Pt ヘテロ会合体の3重項状態において行った計算を、励起1重項状態において計算した。Au-Pt ヘテロ会合体が励起1重項状態におい

て  $96\text{ cm}^{-1}$  と  $141\text{ cm}^{-1}$  に、Pt-Au-Pt は  $133\text{ cm}^{-1}$  と  $63\text{ cm}^{-1}$  に金-白金間伸縮振動モードに帰属される振動を持つことが明らかとなった。このことから、観測された信号 ( $60\text{ cm}^{-1}$ ) が、1重項励起状態における Pt-Au-Pt ヘテロ会合体であると帰属した。

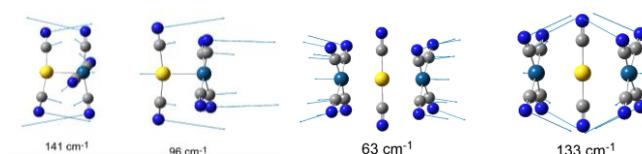


図1 Pt-Au および Pt-Au-Pt ヘテロ会合体の1重項励起状態における金属原子間伸縮振動モード

[Pt(NCN)MeCN]<sup>+</sup> (NCN = 1,3-di(2-pyridyl)benzene, MeCN = acetonitrile) の2量体について、Pt-Pt 軸を中心に様々なねじれ角度において1重項励起状態について計算を行ったところ、2種類の安定化構造を持つことが分かった(図2)。それぞれの構造について振動解析を行ったところ、両者ともに観測された振動数( $\sim 60\text{ cm}^{-1}$ )に近い振動数の振動モードを持っていたので、過渡吸収分光にて観測された励起種は両者の混合物であるとした。

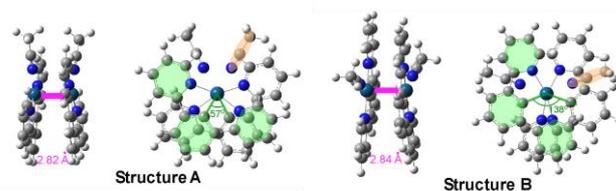


図2 [Pt(NCN)MeCN]<sup>+</sup> 2量体の励起1重項状態における安定化構造

**まとめ** 1重項励起状態における Pt-Au ヘテロ会合体、および [Pt(NCN)MeCN]<sup>+</sup> 2量体の構造最適化計算を行い、これらの基準振動解析を行った。

**今後の計画・展望:** 吸収スペクトル、および過渡吸収測定データで、水溶液中で dendrimer を共存させると、ジシアノ金2量体が高効率で生成することを示唆するデータが得られた。Dendrimer に内包されたジシアノ金の会合体について、励起状態と基底状態の計算を行う。

2024 年度 利用研究成果リスト

【雑誌に受理された論文】

Torsional structural relaxation caused by Pt-Pt bond formation in the photoexcited dimer of Pt(II) N<sup>+</sup>C<sup>-</sup>N<sup>-</sup> complex in solution, Honoka Watanabe, Munetaka Iwamura\*, Koichi Nozaki<sup>1</sup>, Tsukasa Takanashi, Hikaru Kuramochi and Tahei Tahara\*, Journal of Physical Chemistry Letters, 2025, 16, 406-414, doi.org/10.1021/acs.jpcelett.4c03170.

【口頭発表】

カチオン性界面活性剤が存在する水溶液中での Au(I) 錯体会合体の超高速時間分解分光  
(富山大院理工、理研・田原分子分光)○井上 大知、岩村 宗高、野崎 浩一、高梨 司、田原 太平  
日本化学会第 104 春季年会 2024 年 3 月千葉

水溶液中における発光性金—白金ヘテロ会合体の超高速時間分解分光  
富山大院理工、理研田原分子分光、○岩村 宗高、本田 実咲、松尾 一輝、野崎 浩一  
高梨 司、田原 太平  
第 18 回分子科学討論会 2024年9月 京都

Ultrafast spectroscopy of metallophilic oligomers.

Munetaka Iwamura

International Conference on Coordination Chemistry 2024 (July 2024, Colorado, USA)