

# 複合系の光機能研究会 ニュースレター

「協働」と「先鋭化」でバスを走らせよう！

石井 和之(東京大学 生産技術研究所・教授)



Chemistry Letters 2019年12月号に総説を寄稿しました (doi.org/10.1246/cl.190637)。その序論で、CAS (Chemical Abstracts Service) に登録された件数の推移を紹介しています。登録数は爆発的に増加しており、「我々は、50年前に比べて1000

倍(1965年約20万件→2017年約2億件)の化学物質が存在する世界へ足を踏み入れた」と考えることができます。そのため、これら化学物質群を掌握し、活用する道筋をつけることは、今後の科学技術における最重要課題です。こういった時代的背景を踏まえ、現在の「複合系の光機能研究会」は、上手く追い風に乗っていると言えるでしょう。

さて、今後の「複合系の光機能研究会」です。研究の世界では、「走り始めたバスに乗るな」と言われます。で

は如何にバスを走らせるか。

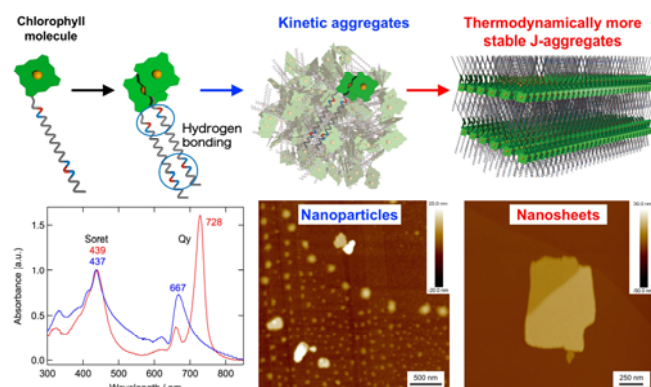
中高生向けアウトリーチ活動や広報活動全般を取りまとめる役職を長く続けたこともあってか、化学以外の研究者と触れ合ったり、共同研究を行ったりする機会に恵まれています。協働する際には、自分の専門(例えば、時間分解 ESR など)のみで連携することはほとんどなく、もう少しブロードに「化学の専門家として携わる」くらいのマインドで臨む必要があります。すなわち、教科書に書いてあることや学会・論文で見聞きしたことは自分の管轄内とする感じでしょうか。一方、協働が進むにつれ、“先鋭化された専門性”なくして良い協働はできないことにも気づかされます。

“複合系の光機能研究会”は、シャープさとブロードさが混在した研究者グループであると捉えることもできます。異分野研究者との「協働」と専門の「先鋭化」で、新しいバスを走らせましょう！

## 今回の複合光ギャラリー

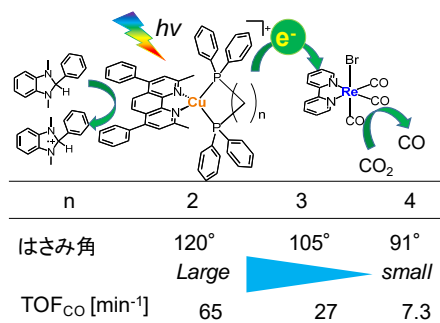
■北海道大学・庄司淳と立命館大学・民秋均らは、新規亜鉛クロロフィル誘導体を合成し、それらが自己集積した超分子ナノシートの構築に成功しました。光合成機能の解明や人工光合成への応用が期待されます。

S. Shoji, et al., *Sci. Rep.*, 2019, 9, 14006.



■成蹊大学 山崎、坪村らは、ジホスフィン配位子の構造が異なる一連の発光性銅(I)錯体の光増感特性を系統的に調査しました。ジホスフィン配位子中の炭素鎖長を変化させても光化学特性や電気化学特性には大きな変化はなく、配位子のはさみ角に起因する立体的な因子が光増感特性において重要であることが示唆されました。

Y. Yamazaki, T. Onoda, J. Ishikawa, S. Furukawa, C. Tanaka, T. Utsugi and T. Tsubomura, *Front. Chem.*, 2019, 7, 288.



# セリウム(III)チオシアネート錯体の溶媒中での錯形成 および発光特性の評価

東京理科大学大学院理学研究科・修士2年 佐山 俊亮



## 研究概要

セリウムは銅よりも多く地殻中に埋蔵されている資源豊富な金属である<sup>[1]</sup>。Ce(III)は基底状態で外部環境から遮蔽された4f軌道に電子を一つ有し、励起によって空軌道の5d軌道に遷移することから、スピン許容な二重項発光かつパリティ許容な4f-5d遷移に基づく強い発光を示すことが知られている。現在、Ce(III)をドープした固体状態での発光は多く報告されているが、有機溶媒などに可溶な可視光領域で発光するCe(III)錯体の報告例は非常に少ない。最近、不活性雰囲気下でジシラザン及びグアニジンを配位子として用いたCe(III)錯体が、青色から黄色まで発光色を変化させることができ、これを有機合成の光増感剤として利用することに成功している<sup>[2]</sup>。一方でこの発光色の変化は構造の剛直性に起因するストークスシフトの大きさの違いによって引き起こされているため、吸収帯が近紫外領域にあり可視光を効率よく利用することが難しいこと、何よりジシラザン及びグアニジン配位錯体が空气中で非常に不安定なことなどが問題点として存在している。

我々の研究では、まずは市販の50種類以上の配位子とCe(III)とを混合して新規の発光性Ce(III)錯体の探索を行った。その結果、アセトニトリル中、チオシアネートイオン(SCN<sup>-</sup>)と混合することで強い青色発光を示すことを見出し、さらにはこの発光波長が溶媒環境で大きく変化することを見出した。

## 最近の研究成果

Ce(III)とSCN<sup>-</sup>の滴定実験を行うとSCN<sup>-</sup>/Ce<sup>3+</sup> = 3 equiv.で吸収および発光ともに変化がほぼ収束した(図1a)。このとき発光量子収率は40%以上、発光寿命は30 nsであった。また<sup>13</sup>C NMRからSCN<sup>-</sup>のシグナルのみの低磁場シフト、IRでのSCN<sup>-</sup>ピークのみブロード化を観測し、Ce(III)にSCN<sup>-</sup>が配位していることを確認した。SCN<sup>-</sup>/Ce<sup>3+</sup> = 3 equiv.の混合物を作成後、様々な溶媒に溶解し、吸収・発光・励起スペクトルを測定したところ、

発光スペクトルのピーク波長が酸素配位性溶媒ではアセトニトリル中に比べると短波長化、ピリジン中では長波長化し緑色に発光することを見出した(図1b)。一方で2,6-ジメチルピリジンなど置換基の立体障害により配位が阻害される溶媒ではその発光色はアセトニトリル中とほぼ変わらなかった。すなわち溶媒分子がCe(III)へ配位することで発光色が変化していることを示している。また吸収スペクトルもシフトしていることからストークスシフトの違いではなく5d軌道のエネルギー準位が変化することによって発光色が変化したと考えている<sup>[3]</sup>。現在はピリジン系溶媒によるCe(III)発光の長波長化要因について調査中である。

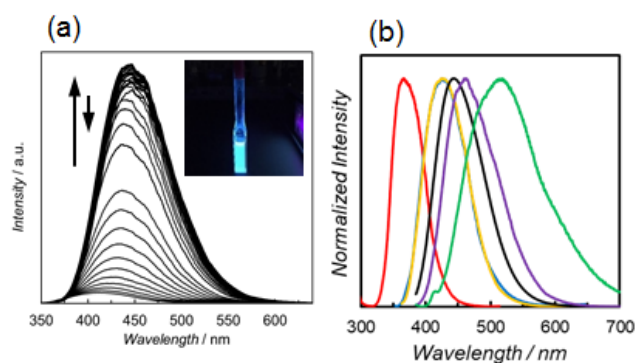


図1. Ce(OTf)<sub>3</sub>への<sup>n</sup>Bu<sub>4</sub>N SCNを添加した際の(a)発光スペクトル変化(λ<sub>ex</sub> = 330 nm) (b)発光の溶媒依存性: methanol (赤), CHCl<sub>3</sub> (青), THF (黄), acetonitrile (黒), toluene (紫), pyridine (緑)。

**謝辞:** 本研究は、東京理科大学 倉持悠輔 助教、佐竹彰治 教授の指導のもとで行われました。発光寿命測定では同学 湯浅順平 准教授にご協力を賜りました。

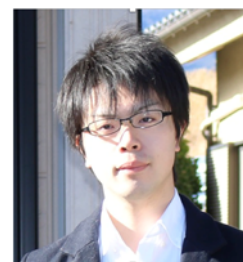
## 文献

- [1] O. S. Wenger, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 13522. [2] H. Yin, P. J. Carroll, B. C. Manor, J. M. Anna, and E. J. Schelter, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 5984. [3] Y. Kuramochi, S. Sayama, A. Satake, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 12042

# 光誘起電子移動反応による レドックス光増感錯体の一電子還元過程の解明

東京工業大学理学院

修士課程2年 小澤 京平、教授 石谷 治



**研究概要：** レドックス光増感錯体は有機合成<sup>[1]</sup>、水素発生<sup>[2]</sup>や CO<sub>2</sub>還元反応<sup>[3]</sup>に至るまで、様々な分野において利用、研究されている。その重要な過程の一つに、光電子移動による光増感錯体の一電子還元種の生成がある。この一電子還元種の生成量子収率は光反応全体の収率に大きな影響を与えるが、それが何によって決定されるかは未だ明らかになっていない。そこで本研究では、代表的な光増感錯体であり、お互いに構造の似た Ru(II)トリスジイミン錯体および Os(II)類縁体を用い、ベンゾイミダゾール誘導体(図 1a)との間に起こる光誘起電子移動反応による錯体の一電子還元種生成量子収率を測定することで、その検討を行った。

**最近の研究成果：** 光増感錯体(0.3 mM)、BIH (0.1 M)を含む Ar 飽和 DMA 溶液に定常光(480 nm, 3.7×10<sup>-9</sup> einstein s<sup>-1</sup>)を照射しながら吸収スペクトルの経時変化を追跡した。吸収スペクトル変化は電気化学的に得られた一電子還元種の吸収スペクトルと良い一致を示したため、

その生成速度から一電子還元種の生成量子収率を決定した(図 2a)。この結果から消光効率の影響を排除し、また時間分解分光法によって図 1b に示す反応素過程を解析したところ、Ru(II)錯体と Os(II)錯体では中間体であるラジカルイオン対からのケージエスケープ収率に大きな違いがあることが分かった。この値は、逆電子移動反応の駆動力だけでは説明できない(図 2b)。

この原因は、次の2つの可能性があると考えている。

(1) 逆電子移動は、三重項状態から一重項状態へのスピン反転を経由するため、より強いスピン軌道相互作用を示す Os 錯体の場合に逆電子移動が速くなる可能性がある。(2) 光酸化力のより弱い Os 錯体では、還元剤 BIH がより接近しなければ光誘起電子移動反応が起こらない。そのため後続する逆電子移動反応も分子同士が接近している状態から始まるために逆電子移動反応が迅速に起きている可能性がある。

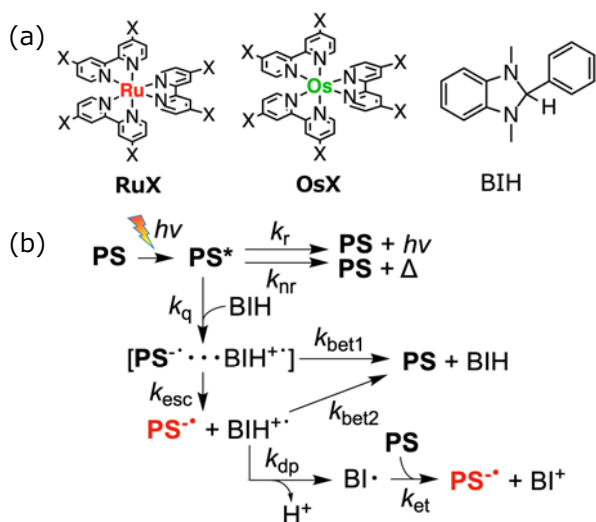


図1 (a) 検討した Ru(II), Os(II) トリスジイミン錯体とベンゾイミダゾール誘導体(BIH)の構造 (b) 光増感錯体 PS と BIH の光誘起電子移動反応と後続反応による一電子還元種 PS<sup>•+</sup> 生成過程

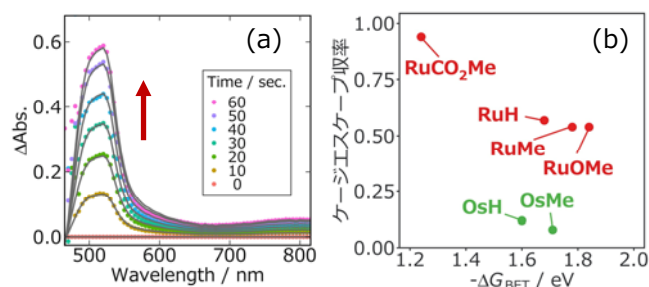


図2 (a)定常光照射時における RuH, BIH 混合溶液の吸収スペクトル変化(ドット)と一電子還元種の吸光係数によるフィッティング(実線) (b)ケージエスケープ収率と逆電子移動反応における駆動力(-ΔG<sub>BET</sub>)の関係

文献：

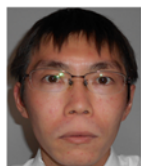
[1] C. K. Prier, D. A. Rankic, D. W. C. MacMillan, *Chem Rev.*, **2013**, *113*, 5322-5363.  
 [2] M. K. Brennaman, T. J. Meyer, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, 13085-13102.  
 [3] Y. Yamazaki, H. Takeda, O. Ishitani, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, **2015**, *25*, 106-137.

## 複合光ニュース

■東京理科大学基礎工学部材料工学科・講師の中西貴之氏が9月に国立研究開発法人 物質・材料研究機構 機能性材料拠点・主任研究員に異動しました。



■物質・材料研究機構の西川道弘氏が2019年8月に東京大学理学系研究科化学専攻・特任助教に昇任しました。



■大阪大学大学院工学研究科生命先端工学専攻の末延義氏が7月に Physical Chemistry Chemical Physics Outstanding Poster Presentation Prize at The 23rd International Symposium on the Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds (ISPPCC 2019)を受賞しました。



■大阪大学大学院工学研究科生命先端工学専攻の荒堀郁也氏(M2)、諸戸良紀氏(M1)が各々、9月に第30回基礎有機化学討論会 ポスター賞を受賞しました。



■北海道大学大学院工学研究院の関 朋宏氏が9月 11日に光化学協会より光化学協会 奨励賞を受賞しました。



### ■第31回配位化合物の光化学討論会報告

第31回配位化合物の光化学討論会が、令和元年8月3日(土)から5日(月)の日程で富山県魚津市の金太郎温泉にて、錯体化学会、光化学協会、日本化学会との共催で開催された。本年は合宿形式の年にあたり、参加者は金太郎温泉に全員宿泊の形をとった。金太郎温泉は魚津の海近くにある宿泊施設であり、講演会場も昼敷きと、大学等で行う討論会とは少し違う雰囲気となった。

特別講演2件、口頭発表18件、ポスター発表57件で、登録者数112名となった。初日(8月3日)は13:00より9件の口頭発表と、1件2分のポスターショートプレゼンテーションを行った。第2日(8月4日)は、3件の口頭発表と西原寛先生(東京大学)の特別講演、その後昼食を挟んで、ポスター発表を行った。3日目(8月5日)は、篠崎一英先生(横浜市立大学)の特別講演と6件の口頭発表を行った。

口頭発表・ポスター発表に関しては、例年通り、講演賞、ポスター賞の選考を行い、学生講演賞1件、ポスター賞6件が選出された。学生講演賞およびJ. Mater. Chem. A 講演賞は、小澤 京平 氏(東京工業大学)の「光電子移動反応における光増感錯体の1電子還元種生成効率を決定する要因」に授与された。ポスター賞は42件と沢山の応募があり次の6件の発表が選ばれた。佐山 俊亮 氏(東京理科大学)「セリウム(III)チオシアネート錯体の溶媒中での錯形成および発光特性の評価」、宮崎 栞 氏(九州大学)「時間分解発光分光を用いたEu(III)錯体の分子内エネルギー移動ダイナミクスの研究」、阿部 叶 氏(中央大学)「CO<sub>2</sub>を用いた置換アニリンの選択的光カルボキシル化」、小堀 健 氏(群馬大学)「銅ポルフィリンと亜鉛ポルフィリンからなるマクロリングポルフィリンにおける近赤外発光の温度変化解析と分子内エネルギー移動」、橋本 雅也 氏(東京理科大学)「メソ位にジイミンを有するFe-ポル

フィリンを触媒としたCO<sub>2</sub>還元反応」、笹木 健太 氏 (九州大学)「新規二次元型 Re(V)M(II) 配位高分子 (M = Zn, Cd) のゲスト選択的発光特性」。さらに、佐山 俊亮 氏にはJ. Mater. Chem. A ポスター賞も授与された。

特別講演として、西原先生には「二次元共役ポリマー「配位ナノシート」の科学」、篠崎先生には、「分子・イオン間相互作用による金属錯体の発光変化」というタイトルでご講演頂いた。

また、富山を楽しんで頂く目的で、2日目のポスターセッション終了後に、五箇山観光も行った。五箇山までの途中は雨もちらつく不安定な天気であったが、五箇山郷では雨も上がり、参加者の皆さんには(短い時間ながら)茅葺屋根の五箇山の古民家を楽しんで頂くことが出来た。ツアーに参加されなかった参加者の皆さんには、ゆっくり温泉を楽しんで頂くことが出来たと思っている。

さて、来年度の第32回配位化合物の光化学討論会は、塩塚理仁先生のお世話で名古屋工業大学にて開催されます。この場をお借りして今回ご参加頂いた方々、共催・協賛を頂いた団体・企業に御礼を申し上げますと同時に、次回の討論会にも是非ご参加頂くようお願い致します。(世話人： 柘植清志、岩村崇高、大津英揮、野崎浩一 (富山大学))



集合写真

### ■複合光・夏の学校開催報告

「第15回配位化合物の光化学夏の学校」は「第31回配位化合物の光化学討論会」終了後の8月5日(月)と6日(火)に、富山県富山市の呉羽ハイツにて一泊二日の合宿形式で開催致しました。今年は14研究室から計33名と例年に比べ、非常に多くの学生に参加して頂きました。また今年は講師として、大阪市立大学の竹田浩之先生と東京理科大学の中西貴之先生にご講演いただきました。一日目は竹田先生に「光触媒反応の基礎と実験方法—金属錯体によるCO<sub>2</sub>還元反応を例として—」の題目で講義を行っていただきました。CO<sub>2</sub>還元反応を熱力学的な観点から考えることから始まり、金属錯体を用いたCO<sub>2</sub>還元光触媒反応の実験方法まで、基礎から実例にかけて幅広く教えていただきました。二日目は中西先生による「固体発光材料の発光原理と応用」という題目で講義をして頂きました。固体発光材料についてあまり馴

染みがない学生のために固体材料からの発光について配位座標モデルを用いて基礎からわかりやすく説明して頂き、近年注目されている固体発光材料の特性について実際に試料を光らせて実演していただきました。講義中は学生から多くの質問があり、活発な講義が行われたと思います。また、懇親会では学生間での交流もにぎやかに行われ、密なコミュニケーションが取れたと思います。一泊二日という短い時間ではありましたが、充実した夏の学校になりました。

(若手の会 会計：東京工業大学理学院 斎藤大暉)



1日目の講義終了後の集合写真

### ■錯体化学会第69回討論会 企画シンポジウム開催報告

第一線で活躍されている若手研究者5名をお招きし、「Design and Construction of Photoresponsive Inorganic/Organic Molecular Systems」と題するシンポジウム(英語セッション)を開催しました。金属錯体の分野にとらわれず、実験と理論の両面から、光応答性分子の物性と反応における先駆的な研究成果をご講演いただきました。会場は終始盛況で、異分野との積極的なインタープレイを意識した活発な議論を行うことができました。シンポジウムの最後には、本研究会の石井和之先生より Closing Remarks をいただきました。座長の先生方、柘植清志会長はじめサポートいただいた研究会の皆様、ご出席いただいた皆様にも、心より感謝申し上げます。

(世話人：平原将也、滝沢進也、北川裕一)

#### 概要

日時：令和元年9月21日(土) 15:15から18:00

会場：名古屋大学 東山キャンパス

開催責任者：平原将也(防衛大応化)、滝沢進也(東大院総合)、北川裕一(北大院工)

<プログラム(講演者敬称略)>

Opening Remarks: Masanari Hirahara (Nat. Def. Acad.)

1) “Stimuli-Responsive Molecular Crystals Based on Gold Complexes” Tomohiro Seki (Hokkaido Univ.)

2) “Visible-Light Photoredox Catalysis: New Strategies for Radical Reactions” Takashi Koike (Tokyo Inst. Tech.)

- 3) “Computational Chemistry Meets Machine Learning: A Case Study of Lanthanide Luminescence Material” Miho Hatanaka (Nara Inst. Tech.)
  - 4) “Elastic Organic Crystals of  $\pi$ -Conjugated Molecules” Shotaro Hayashi (Nat. Def. Acad.)
  - 5) “Long-Lasting Emission from Organic Host-Guest Systems” Ryota Kabe (OIST)
- Closing Remarks: Kazuyuki Ishii (The Univ. of Tokyo)



シンポジウム終了後の集合写真(講演者と座長の先生方, 石井先生, 開催責任者)

### ■留学体験記

日本大学大学院理工学研究科博士後期課程3年  
金子竜二

#### 留学概要:

2018年10月～2019年7月まで、スイス連邦のスイス連邦工科大学ローザンヌ校 (EPFL) のMd. Khaja Nazeeruddin 教授の下でペロブスカイト太陽電池の研究を行いました(図1)。研究室は博士研究員10名程度、博士学生10名程度+留学生で構成されており、ヨーロッパやアジア出身の方が大半を占めています。研究内容はペロブスカイト太陽電池のための正孔輸送材料の合成から素子作製・評価までを担当し、主に金属酸化物のナノ粒子を用いた正孔輸送材料の開発を行いました。

#### 研究成果:

n-i-p型のペロブスカイト太陽電池の正孔輸送材料として、有機半導体を用いたものが一般的である。しかし、これら有機半導体の低い化学的安定性や電荷輸送能の観点から、より安定で高移動度な材料開発が太陽電池の高耐久性、高効率化に必要である。高移動度な材料として金属酸化物のナノ粒子が挙げられるが、これらは水、アルコール系溶媒に対して親和性をもつため、これらの溶媒に不安定なペロブスカイト太陽電池に適用することは困難である。そこで、我々は、ナノ粒子の表面を有機分子で修飾することにより、有機溶媒分散型ナノ粒子を合成し、正孔輸送材料として適用した太陽電池の評価を行った[1]。

表面修飾を施したナノ粒子は有機溶媒中に安定に分散し、スピコートによりペロブスカイト結晶層上に



図 1. EPFL 構内.

均一で緻密な層を形成した(図2)。表面修飾後のナノ粒子を正孔輸送層とした太陽電池の短絡電流、開放電圧、曲線因子が大幅に改善し、光電変換効率は修飾前の5.5%から13.1%に向上した。本研究により、ペロブスカイト太陽電池の正孔輸送材料としての金属酸化物ナノ粒子の有用性を示した。

#### 謝辞:

本留学は文部科学省の「トビタテ留学 JAPAN」の援助により実現いたしました。

#### 文献:

[1] R. Kaneko, H. Kanda, K. Sugawa, J. Otsuki, A. Islam, M. K. Nazeeruddin, *Solar RRL*, **2019**, 1900172.

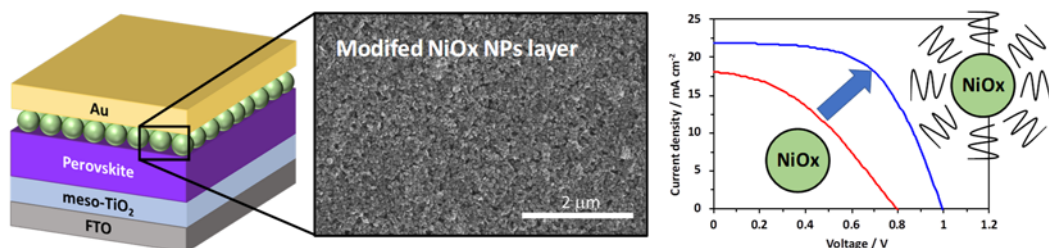


図 2. 有機溶媒分散型ナノ粒子の薄膜と光電変換特性.

## 今後の予定

配位化合物の光化学討論会

日時：2020年8月8日(土)–10日(月)

会場：名古屋工業大学 NITech Hall

## 事務局からのお知らせ

複合系の光機能研究会ニュースレターでは、会員からの記事やお知らせを募集しています。複合光ギャラリー（会員の論文の紹介）、研究紹介（会員の研究内容の紹介）複合光ニュース記事（学会・シンポジウムの開催予定、会員の異動等）の掲載を希望される方は、事務局( [fukugo8th-contact@chem.titech.ac.jp](mailto:fukugo8th-contact@chem.titech.ac.jp) )までご連絡下さい。

発行：複合系の光機能研究会 第8期 代表 柘植清志

編集担当：柘植清志、関朋宏、作田絵里

企画担当：大月 穰（委員長）、佐賀佳央、石井あゆみ、西川道弘

URL: <http://photochem.sci.hokudai.ac.jp/~photochem/>