

複合系の光機能研究会 ニュースレター

今を大切に未来へつづけ！

長谷川美貴（青山学院大学理工学部・教授）



越前和紙の技法と歴史を勉強する機会がありました。1300年くらい前に中国から海を渡って福井県に紙漉きの技術が伝来されたとのこと。*日本最古の紙幣・局紙も越前和紙が使われました。紙を納めるだけでなく、

繊維を盛り上げ光の透過具合を高い精度で調整する透かし技術も開発したそうです。局紙の耐水性やセキュリティ技術は、現在でも重要な技術として発展し続けています。和紙がなぜこれほど長い時間独自の技術を守ってこられたのでしょうか。最近では、テオヤンセンの風力で動く作品**の帆に越前和紙が使われています。国内外の主要な建物の光の空間も演出しています。紙づくりに欠かせない豊富な軟水が湧き、楮、三椏、トロロアオイなどが栽培できる

* <http://www.washiya.com/index1.html>

** https://www.youtube.com/watch?v=LewVEF2B_pM

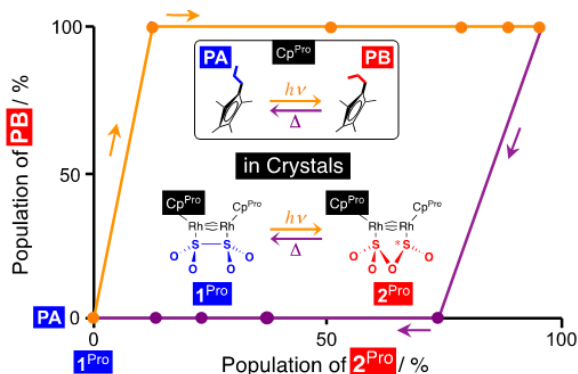
自然環境のもと、人と自然が長い時間をかけて紙漉きを通じて重ねた歴史は、常に時代の動きを捉えながら新しいカタチに挑戦し続ける文化なのだ、と大変感銘を受けました。COVID-19により、突然何もかもスタンスを改める事態に見舞われました。当たり前の日常が、実は命を守るという大前提の上で過ごしていたことに気づきました。一方、講義や学会や会議も、インターネットを通じて自宅で参加し積極的に社会活動ができる時代になっていたのに活用していなかったこともわかりました。「新しい音をおそれるな」***というフレーズがあります。ふと視野を別の分野まで広げると、これまでの研究を自由な発想で見直し、未来に向けて持続的に発展できる好機になるような気がしませんか。せつかく新しい研究のスタイルを考えるならば、わくわく感の先にある新しい光を明るく目指し挑戦し続けたいものです。

***インゴ・メッツマッハー著「新しい音をおそれるな」

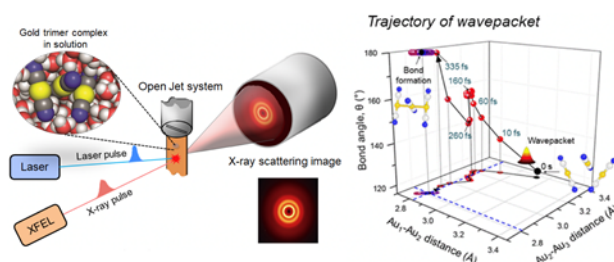
複合光ギャラリー

■近畿大学・中井英隆、兵庫県立大学・阿部正明らは、フォトリソミズムを示すロジウム二核錯体の結晶中で、可逆な「非線形現象」の観測に成功しました。僅かな「フォトリソミック反応」が、劇的な「*n*-プロピル基のコンフォメーション変化」を誘起する興味深い現象です。

H. Nakai, et al., *Dalton Trans.*, 2020, 49, 1721 (Quarterly HOT articles).



■高エネ研の野澤・足立、及び、韓国科学技術院の J. Kim・H. Ihee らは、金シアノ錯体の光反応中における構造変化について、X線自由電子レーザーを用いたフェムト秒 X線溶液散乱実験を行うことにより、分子振動から始まり共有結合に至る過程を可視化することに成功致しました。この方法は、人工光合成研究などの新しい光機能性を探求する材料開発研究において基盤的観測技術となることが期待されます。J. Kim, S. Nozawa, S. Adachi, H. Ihee et al., *Nature*, 2020, 582, 520.



時間分解赤外分光法を用いた熱活性化遅延蛍光材料の励起状態構造ダイナミクスの研究

九州大学大学院理学府化学専攻・博士課程1年 西郷 将生



研究概要:

光機能性材料において励起状態における構造はその光機能に影響を与えられていると考えられている。しかし、その直接観測を行うことは難しい。そこで我々の研究室では時間分解赤外分光法 (TR-IR) および量子化学計算を用いることで、励起状態構造の実時間観測に取り組んできた。本手法を有機 EL の発光材料として注目されている熱活性化遅延蛍光 (TADF) 材料に適用した。TADF は最低三重項励起状態 (T_1) から最低一重項励起状態 (S_1) へ熱的に励起されることで逆項間交差 (Reverse intersystem crossing; RISC) を起こし、遅れて生成した S_1 状態から観測される蛍光である。現在多数の TADF 材料が報告されており、 S_1 と T_1 の間の小さなエネルギー差 (ΔE_{ST}) が重要とされているが[1]、その詳細なメカニズムは今もなお活発な議論が行われている。今回、励起状態構造という観点から TADF のメカニズム解明に取り組んだ。

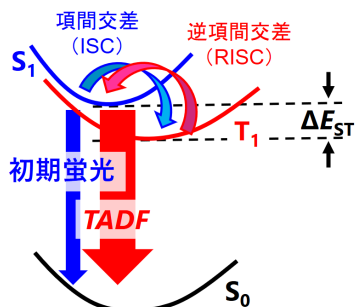


図1 TADF の基本的な発光機構

最近の研究成果:

TADF 分子の中でも有機 EL 材料として初期から研究が行われているカルバゾール・ベンゾニトリル (Cz-BN) 誘導体に着目した。TADF 不活性な分子である *o*-3CzBN では時間経過に伴う TR-IR スペクトルの変化が観測された。スペクトル変化の時定数が初期蛍光の時定数と一致していることから、項間交差に伴う構造変化が存在すると結論した。一方で、TADF 活性な分子である 4CzBN では同様の項間交差に伴う構造変化は確認されなかった(図 2)。また、実際の TR-IR スペクトルと量子化学計算を用いたスペクトルシミュレーションの比較により、励起状態構造を決定した。

さらに同程度の ΔE_{ST} を持つ Cz-BN 誘導体についてこれらの測定と解析を行ったところ、TADF 不活性な分子では項間交差に伴い大きく構造が変化し、TADF 活性な分子では構造変化が小さいことが明らかになった。項間交差に伴う構造変化を抑制することが TADF 発現に重要であることを明らかにした (図 2)。

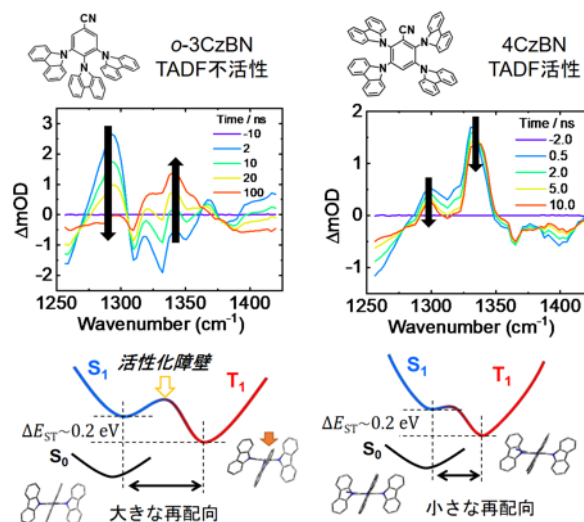


図2 *o*-3CzBN、4CzBN の構造、THF 溶液中での TR-IR スペクトルおよび、そこから考えられるポテンシャル曲面

また、TADF の発現は環境にも大きく依存する。*o*-3CzBN は極性溶媒中でのみ TADF が確認されていることから、励起状態構造の溶媒依存性を調べた。TR-IR 測定からは溶媒間で構造変化に大きな差は見られなかった。一方で、量子化学計算から極性溶媒中では T_2 状態などの高次励起状態が S_1 状態に近くなっており、RISC 過程への高次励起状態の寄与が示唆された。[3]

文献:

- [1] H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura & C. Adachi, *Nature*, **2012**, 492, 234.
- [2] M. Saigo, K. Miyata, S. Tanaka, H. Nakanotani, C. Adachi, K. Onda, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2019**, 10, 2475.
- [3] M. Saigo, K. Miyata, H. Nakanotani, C. Adachi, K. Onda, *Chem. Phys. Lett.*, (under review).

イオン液体中における金属錯体を用いた CO₂還元光触媒反応

成蹊大学大学院理工学研究科・修士2年 浅井 佳之



研究概要:

近年、金属錯体を用いた CO₂還元光触媒反応は、その高い反応選択性と分子設計の自在さの観点から注目されている。これまで様々な「光増感剤」、「CO₂還元触媒」、「還元剤」が開発されてきた一方、「反応溶媒」に関しては *N,N*-ジメチルアセトアミド(DMA)やアセトニトリルなどのごく限られた溶媒のみが用いられてきた。本研究では CO₂還元光触媒反応を高活性化できる新しい反応溶媒系を模索するために、電気化学的な CO₂還元を用いられてきた「イオン液体」^[1]に注目した。代表的な CO₂還元触媒として *fac*-Re(bpy)(CO)₃Br (**Re**, bpy = 2,2'-bipyridine)、光増感剤として [Ir(piq)₂(dmb)](PF₆) (**Ir**, piq = 1-phenylisoquinoline, dmb = 4,4'-dimethyl-bpy)を用い、イオン液体中における光化学特性、電気化学特性及び光触媒特性を、DMA 中のものと比較しながら系統的に調査した。

最近の研究成果:

はじめに Ir (0.5 mM)、Re (0.05 mM)、ベンゾイミダゾール誘導体(BIH, 0.1 M)を含む 12 種類のイオン液体中での CO₂還元光触媒反応を行い、CO の生成量を測定した。興味深いことにわずかなイオン液体の分子構造の違いが光触媒活性に大きな影響を与えることが分かった^[2]。いくつかのイミダゾリウム系のイオン液体中では、反応速度は DMA 中よりも小さいが、触媒回転数の値は同等であり、特に [emim][OTf] 中では最も高かった(図 1)。

これらのイオン液体中における Ir の光物性、および光化学特性を調査したところ、吸収特性、発光特性、さらに還元的消光過程の効率率は DMA 中とほぼ同じであった。一方、Re の電気化学特性を、サイクリックボルタメトリーを用いて調査すると、DMA とは異なる挙動が観測された。中でも [emim][OTf] 中では、DMA 中と比べて触媒電流の増大や触媒反応の過電圧低下などが観測された(図 2)。これらの結果は、[emim][OTf] 中では、Ir や Re が獲得した電子は速やかに CO₂還元反応へと利用されることを示している。このように系中の錯体の還元種が素早く消費されることで、還元状態からの錯体の分解過程が抑制され、高い耐久性に繋がったと考えられる。

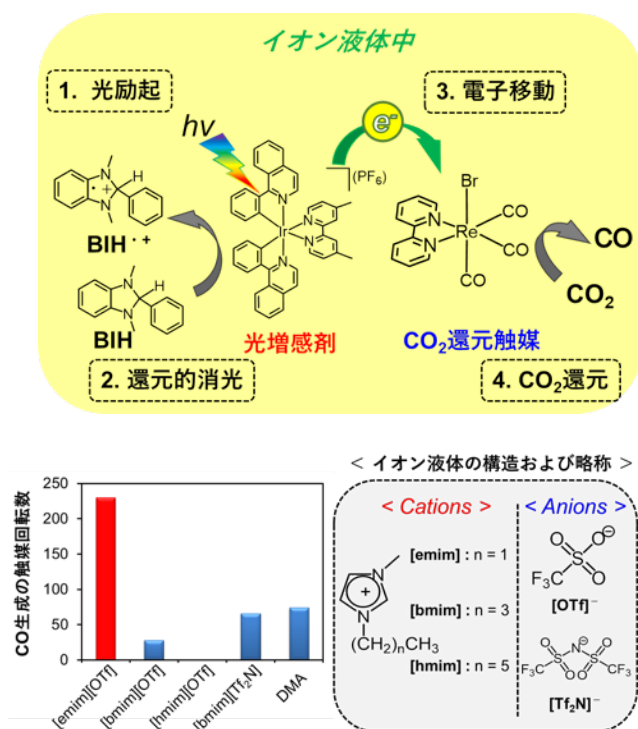


図 1 様々なイオン液体中での光触媒活性(今回検討した 12 種類のイオン液体の中でも代表的な 4 種類)

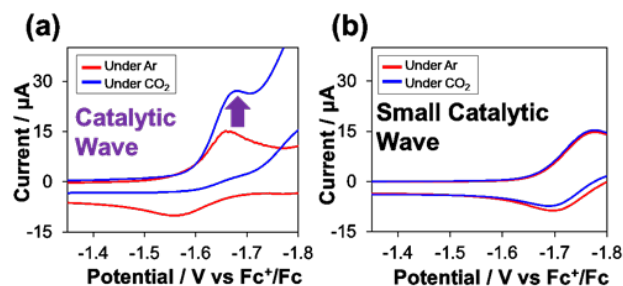


図 2 (a) [emim][OTf]中、(b) DMA 中における Ar (赤実線)または CO₂ (青実線)雰囲気下での Re のサイクリックボルタモグラム

文献:

- [1] D. C. Grills, *et al. J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 2033.
[2] Y. Asai, *et al. Dalton Trans.* **2020**, *49*, 4277.

複合光ニュース

■石谷治先生、長谷川靖哉先生、柘植清志先生が「複合系の光機能研究会——「光」で輝け新分野！」と題し、『化学5月号』(化学同人, 2020)の「研究会へようこそ！」に本研究会の紹介を掲載しました。

【受賞】

■北海道大学大学院理学研究院の加藤昌子先生が科学技術分野の文部科学大臣表彰 科学技術賞を受賞しました。

■北海道大学大学院理学研究院の加藤昌子先生が令和2年度 錯体化学会賞を受賞しました。



■東京大学大学院理学系研究科の西原寛先生が3月に日本化学会の化学教育賞を受賞しました。



■東京大学大学院総合文化研究科の木下卓巳先生が3月に日本化学会の進歩賞(物理化学系分野)を受賞しました。



■北海道大学工学系研究科の関朋宏先生が3月に日本化学会の進歩賞(材料科学・高分子化学系分野)を受賞しました。



■浜松ホトニクスシステム事業部の鈴木健吾氏が4月に日本化学会の技術功労賞を受賞しました。



【昇任・移動】

■西原寛先生が東京大学をご定年退職され、本年度、東京理科大学教授にご着任されました。

■北里大学理学部の石田斉先生が4月に関西大学化学生命工学部・教授に昇任しました。



■大阪市立大学人工光合成研究センターの竹田浩之先生が4月に群馬大学大学院理工学府分子科学部門・准教授に昇任しました。



■東京理科大学理学部の湯浅順平先生が、2019年4月に東京理科大学理学部 准教授に昇任しました。



■東京大学大学院理学系研究科の西川道弘先生が4月に東京理科大学 研究推進機構 総合研究院 講師に昇任しました。



■第32回配位化合物の光化学討論会の延期について

複合系の光機能研究会が主催する第32回配位化合物の光化学討論会は、名古屋工業大学にて2020年8月8日(土)～8月10日(月)の日程で開催すべく準備を進めておりましたが、新型コロナウイルス感染症の蔓延を受けて、討論会を延期といたしました。本討論会は、約1年後の開催延期を予定しております。詳細が決まり次第ご案内させていただきます。討論会への参加をご計画頂いた皆様には、何卒ご了承のほどよろしくお願いいたします。

<申込・問合せ先>

〒466-8555 名古屋市昭和区御器所町 名古屋工業大学大学院工学研究科 塩塚理仁(世話人代表)

TEL: 052-735-5172

E-mail: michito@nitech.ac.jp

HP: <http://haii-hikari.net/haiiko32/index.html>

■第2回光機能ミニセミナー開催報告

12月20日(金)に第2回光機能ミニセミナーを開催しました。前年9月以来の第2回となる今回は、宮田潔志先生(九州大)に時間分解発光をテーマに、測定システムにおける検出系の種類や特徴、得られたデータの取り扱い・解釈の注意点など、基礎から丁寧に説明いただきました。また、伊藤が光誘起反応とその挙動の基礎を説明しました。忘年会シーズンの平日にもかかわらず18名の方に参加いただき、講演中にも活発に質問・議論がなされる有意義なセミナーとなりました。(伊藤亮孝)

概要

日時: 令和元年12月20日(金)14時から

会場: 高知工科大学東京サテライトキャンパス

(キャンパス・イノベーションセンター東京内)

<プログラム>

14:00- 開会挨拶

14:05- 伊藤亮孝(高知工科大学)

「光誘起反応挙動の基礎」

15:15- 宮田潔志 先生(九州大学)

「時間分解発光分光の基礎: 測定とデータ解釈の注意点」

16:10- フリーディスカッション・総合討論



講演される宮田先生と会場の様子

今後の予定

■複合系の光機能研究会 オンラインライジングスター研究会(ORK)

複合系の光機能研究会の主催で、2020年11月7日(土)にオンライン研究会を開催します。

万障お繰り合わせの上、ご出席ください。詳細はWebサイトをご覧ください。

概要

日時: 令和2年11月7日(土)8:50から

会場: 青山学院大学 Web 会議システム: Cisco Webex meeting

HP: <https://photochem.sci.hokudai.ac.jp/ork/index.html>

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)までご連絡下さい。

発行: 複合系の光機能研究会 第9期 代表 長谷川美貴

編集担当: 長谷川美貴、佐藤俊介、由井樹人

企画担当: 岩村宗高(委員長)、伊藤亮孝、西川道弘、北川裕一

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