

複合系の光機能研究会 ニュースレター

巻頭言：第11期 ごあいさつ

竹田 浩之(群馬大学大学院理工学府・准教授)



2024年度より複合系の光機能研究会第11期会長を務めさせていただきます。群馬大学の竹田です。湯浅前会長の後を引き継ぎ、活発な研究会の運営に邁進する所存です。何卒よろしくお願いいたします。

私が配位化合物の光化学討論会(配位光)に初めて参加したのは、遡ること2007年、神戸で開催された第20回討論会でした。博士号を取得した翌年で、当時はまだ発表する内容がなく聴講のみでの参加でした。初めての配位光は合宿形式で、気後れしながらの参加でしたが、同室の、同年代の先生方が気さくに話しかけてくださり私の緊張を解してくださいました。討論会では目を惹く発表が多く、活発な議論がなされていました。他の学会では広い分野の

中の1つとっていた自分の研究分野が、配位光では中心となって熱く議論されるのを聴くうちに、自分もぜひ発表したいという気持ちにさせられたのを覚えています。

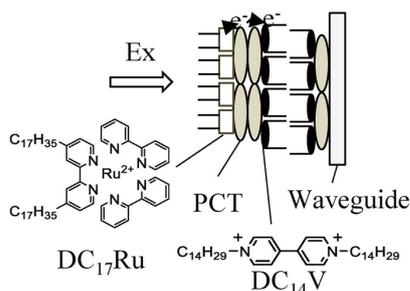
それから14年の月日の中で、配位光には毎年のように参加をさせていただいています。自分の先生の世代の皆様から同世代、後輩、学生さんに至るまで、多くの方々に出会い、研究についての議論だけでなく、勉強会や懇親会を通してご指摘・励ましをいただきながら学ばせていただいています。今となっては私にとって大切な討論会・研究会です。

今後も、世代を超えて多くの皆様が時間を共有し成長することができる研究会・討論会を、微力ながらお支えできれば幸いです。皆様方のご協力のほどよろしくお願い申し上げます。

複合光ギャラリー

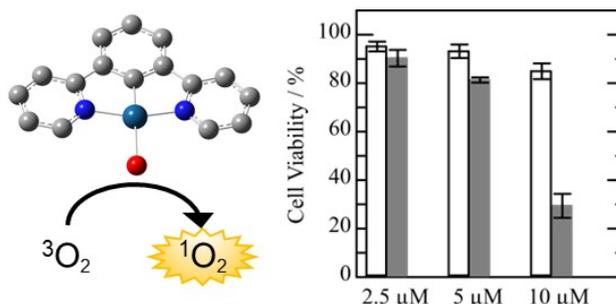
■信州大学 宇佐美久尚らは、 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ -チタンペルオキシソクエン酸錯体(PCT)-ビオロゲンを静電的に複合化した Langmuir-Blodgett 膜を作製し、PCT 層を介した光電荷分離過程を示しました。光電荷分離過程を nm スケールの階層構造で制御する実証モデルとして期待されます。

H. Usami, S. Konishi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2021**, 727, 65-76.



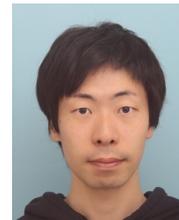
■横浜市立大学 服部伸吾らは光線力学療法用の光増感剤として白金錯体を新たに開発し、ヒト臍帯静脈上皮細胞に対する選択的光細胞毒性と細胞内動態を明らかにしました。血管内皮細胞に対する白金錯体の選択的光細胞毒性は、腫瘍血管の正常化への応用が期待されます。

S. Hattori, M. Ogishima, T. Nakajima, S. Hosoya, Y. Kitagawa, Y. Hasegawa, S. Nonose, T. Sato, K. Shinozaki, *Inorg. Chem.* **2024**, 63, 13972–13979.



平面四配位ニッケル(II)錯体の光励起状態の研究

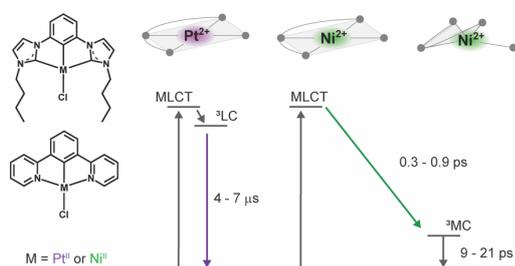
九州大学大学院 理学研究院 化学部門・助教 小川 知弘



研究概要:

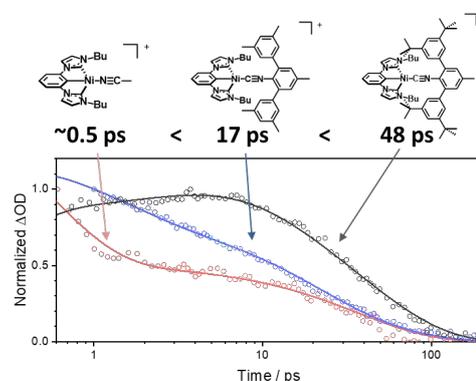
豊かな光機能を持つ貴金属錯体を、安価な第一周期の金属錯体で置き換えることが注目を集めている[1]。第一周期の遷移金属では、配位子場分裂が小さくエネルギー的に低い d-d 状態を経由した光励起状態の失活がフェムト秒からピコ秒で起き、その制御は非常に難しい[2]。近年、Ir^{III} や Ru^{II} 錯体に対応する剛直な構造をもつ六配位の第一遷移金属錯体に関する研究が著しい進歩を遂げる一方で、Pt^{II} 錯体に対応する d⁸ 電子配置の平面四配位型の第一遷移金属錯体は、配位構造が柔軟でより難易度が高く未開拓であった。筆者は、スイスのバーゼル大学で Oliver S. Wenger 教授と d⁸ 電子配置の第一遷移金属である Ni^{II} 錯体の光励起状態の研究を進めたので紹介したい。

まず、溶液中で強発光を示す Pt^{II} 錯体と同型構造の Ni^{II} 錯体との違いを検討した(図1)。Pt^{II} では配位子中心の励起状態(³LC)からのマイクロ秒の寿命のりん光がみられる一方、Ni^{II} では MLCT 吸収帯を励起したのち、1 ps も経たずに構造の歪んだ ³d-d 状態を形成し 10-20 ps 程度で基底状態にもどった[3]。この結果より、Ni^{II} 錯体では強い配位子場と歪みを抑制する強固な配位環境が必要と考えた。

図1 同型 Pt^{II}、Ni^{II} 錯体の構造と励起状態の違い

そこで、MLCT 状態の長寿命化をめざし、あらたな分子設計を考案した。三座のカルベン配位子と単座の部位に強い配位子場を与えるイソシアニドと置換基が金属の周りを取り囲むように設計した。また、剛直性に対する効果を見るために、イソシアニド部位にかさ高さの違う置換基を導入した(図2)。過渡吸収測定の結果、MLCT 励起状態

寿命が前駆体で 0.5 ps、メチル基置換体で 17 ps、^tBu 基で 48 ps と、かさ高さに応じて長寿命化した[4]。Ni^{II} 錯体の MLCT 励起状態の寿命の伸長ができることを初めて示した興味深い結果である。今後、この方針に沿った詳細な分子設計をすることで、さらに長い励起寿命を持つ Ni^{II} 錯体が得られると期待している。

図2 Ni^{II} 錯体の構造、MLCT 状態の寿命および励起状態の吸光度の時間変化

最近の研究:

筆者は上記の研究成果について、富山大学に在籍中に第 34 回の配位化合物の光化学討論会において発表し、大変光栄なことに優秀講演賞を頂いた。その後、九州大学に異動して、超高速分光を専門とする恩田教授、宮田准教授、吉田助教の在籍する研究室に着任した。研究室は新規化合物の合成から超高分光を一か所で行える理想的な環境が構築されており、多くの学生とともにより面白い研究ができることを楽しみにしている。

文献:

- [1] O. S. Wenger, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 13522.
- [2] J. K. McCusker, *Science* **2019**, *363*, 484.
- [3] T. Ogawa, O. S. Wenger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, e202312851.
- [4] T. Ogawa, N. Sinha, B. Pfund, A. Prescimone, O. S. Wenger, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 21948.

〈第 34 回配位化合物の光化学討論会 最優秀学生講演賞および RSC JMCA 賞受賞報告〉

フェロセニウム/フェロセンの水/有機溶媒二相間 電子伝達により駆動する水を電子源とする光触媒反応

京都大学大学院工学研究科 板垣 廉



この度は第 34 回配位化合物の光化学討論会において最優秀学生講演賞ならびに Journal of Materials Chemistry A 賞を頂き、大変光栄に存じます。この栄誉を胸に、さらなる研究の深化と貢献を目指し、研鑽を積んで参ります。

本発表では、互いに混和しない水/ジクロロエタン溶液を利用し、酸化/還元の水触媒反応場を分離しました。そこへフェロセニウム/フェロセンを相間移動型電子伝達体として用い、各相で進行する酸化/還元型水触媒反応を結合させることで、水を電子源とする臭化ベンジルの光還元反応を実現しました(図 1)。注目いただきたい点は、フェロセニウム/フェロセンの光駆動型相間移動現象を初めて見出し、それを各相における水触媒反応へ結びつけたこと、そして最終的に水に不溶な臭化ベンジルを、水を電子源として還元変換することに成功した点です。

本研究は中央大学の張浩徹教授ならびに京都大学阿部竜教授、中田明伸講師のご指導のもと、東京大学滝沢進也助教と共同で行われました。日々のご指導に厚く御礼申し上げます。また、本レター執筆の機会を賜りました複合系光機能研究会の諸先生方、ならびに講演賞審査員の皆様、に、深甚なる感謝の意を表します。



図1 フェロセニウム/フェロセンが示す二相溶液の相間電子伝達に基づく水を電子源とする臭化ベンジルの光触媒的還元反応

〈第 34 回配位化合物の光化学討論会 優秀学生講演賞〉

シリンダー状 6 核ユウロピウム(III)錯体の構築

東京理科大学理学研究科化学専攻 八鍬 光太郎



この度は第 34 回配位化合物の光化学討論会において学生講演賞を頂き、大変光栄に思います。今回の受賞を糧に、今後も日々の研究活動に邁進していきます。

本研究では、直線配位子とキラル配位子を組み合わせ、シリンダー状 6 核ユウロピウム(III)錯体を合成しました。この錯体内に電子ドナー分子であるフェロセンを並べることで 1 次元状のチューブ状構造の電子ドナーアクセプター系の構築に成功しました(図 1)。この系は、フェロセンからユウロピウム(III)イオンへの光誘起電子移動が生じます。この際、フェロセンをホールとみなすことで、フェロセン同士が 1 次元のチューブ内で電子移動を起こす場合、ホールが 1 次元の筒の中で動いているとみなせると考えています。

この度の受賞に際し、日頃の研究および本発表に関してご指導いただきました湯浅順平教授に深く感謝申し上げます。また、日頃から支えてくれた家族ならびに研究室の方々にも改めて深く感謝申し上げます。

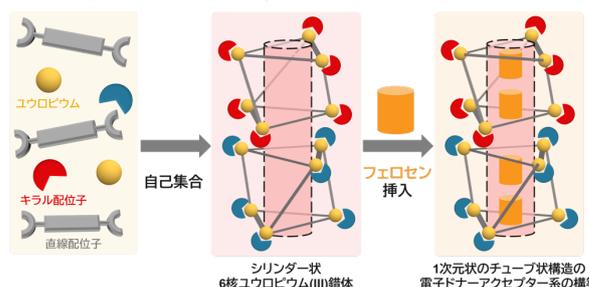


図1 シリンダー状 6 核ユウロピウム(III)錯体の構築および 1 次元状の電子ドナーアクセプター系の構築

〈第 34 回配位化合物の光化学討論会 最優秀ポスター賞および BCSJ Award 受賞報告〉

静電気励起に基づく希土類錯体の発光機能創出

北海道大学大学院総合化学院 稲毛 康太



この度は、第 34 回配位化合物の光化学討論会にて最優秀ポスター賞(BCSJ Award)をいただき大変光栄に思います。本発表では、発光性希土類錯体の新たな励起源として静電気を用いた発光について報告しました(図 1)。Eu(III)-Tb(III)混合配位高分子を用いたところ、励起源に依存した発光色を示すことが明らかとなりました。本成果が光物理化学の進展や光機能材料の開発に貢献できれば幸いです。

今回の受賞に際しましてご指導いただきました北川裕一准教授、長谷川靖哉教授、ワンメンフィ特任助教ならびに物材機構の中西貴之博士、平井悠一博士、そして研究室のメンバーや運営していただいた皆様に心より感謝申し上げます。これまでの努力が報われて非常に嬉しく思いま

す。今後も今回の受賞を励みに精進していく所存です。



図1 Eu(III)-Tb(III)混合配位高分子とその光励起と静電気励起における発光

〈第 34 回配位化合物の光化学討論会 最優秀ポスター賞および CSJ CL YRA 受賞報告〉

キュバン型銀(I)四核錯体結晶における発光 ピエゾクロミズム包摂分子依存性

兵庫県立大学大学院理学研究科 藤原 麻友香



この度は、第 34 回配位化合物の光化学討論会にて最優秀ポスター賞及び Chemistry Letters Young Researcher Award を頂き、大変光栄に思います。本研究では、架橋ハロゲンにヨウ素、配位子にトリスパラトリルホスフィン(PpTol₃)を用いた発光性のキュバン型銀(I)四核錯体 [Ag₄I₄(PpTol₃)₄] を研究対象とし結晶構造と発光の外部刺激応答性について研究を行いました。この錯体は正方晶と三方晶の2つの多形結晶があり、このうち三方晶結晶には空隙(void)があります。本研究ではその空隙内にゲスト分子としてテトラヒドロフラン等を包摂した擬多形結晶を合成し、準静水圧による加圧に伴うゲスト分子の種類に依存して発光が大きくレッドシフトする圧力領域が異なることを見出しました(図 1)。受賞を機に、修士論文の執筆へ益々やる気のみなぎり、残り少ない研究活動、学生生活期

間を充実させることが出来ました。

この度の受賞に際して、ご指導下さった阿部教授、小澤准教授に深く感謝申し上げます。特に小澤准教授は、受賞の際、会場でも喜んで下さり、その嬉しそうな笑顔がとても印象的で昨日のここのように思い出します。また会場にて様々なアドバイスを下さった先生方、学生さんのおかげで、新たな考え方が生まれるきっかけになりました。この場を借りて感謝申し上げます。

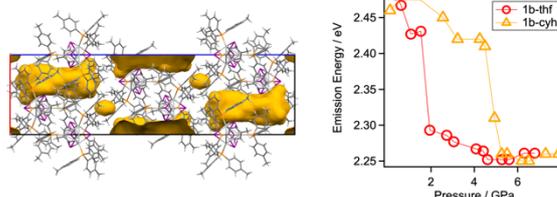
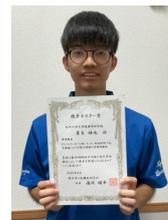


図1 空隙を含む結晶構造(左)と発光極大波長シフトの包摂分子依存性(右)

<第 34 回配位化合物の光化学討論会 優秀ポスター賞受賞報告>

ピリジルアンカーを用いた Ru 錯体修飾 TiO₂ 光陽極における電子移動の実時間観測

九州大学大学院理学府化学専攻 屋良 雅也



この度は、第 34 回配位化合物の光化学討論会にて優秀ポスター賞を頂き、大変光栄です。今回の受賞を糧に、今後より一層研究活動に励みたいと思います。

本発表では高性能な色素増感電気化学セル(DSPECs)の設計指針確立を目指して、TiO₂ 光陽極に Ru 錯体色素を吸着させた複合系における光励起後の電子移動ダイナミクスの解明に取り組み、その結果を報告しました。可視光域での測定から Ru 錯体の電子状態、中赤外光域での測定から TiO₂ 伝導帯上キャリア電子の挙動を追跡する事により、光陽極において Ru 錯体と TiO₂ が相互作用する事で電荷移動状態(CT state)が生じており、ピコ秒領域で Ru 錯体から CT state への電子移動、ナノ秒領域で CT state から Ru 錯体への逆電子移動が進行している事が明らかになりました(図 1)。

この度の受賞に際し、日頃の研究ならびに本発表に関してご指導いただきました恩田教授、宮田准教授、小川助教に深く感謝申し上げます。また、共同研究を通して多くのアドバイスをいただきました九州大学の酒井教授、小澤准教授にも深く感謝申し上げます。

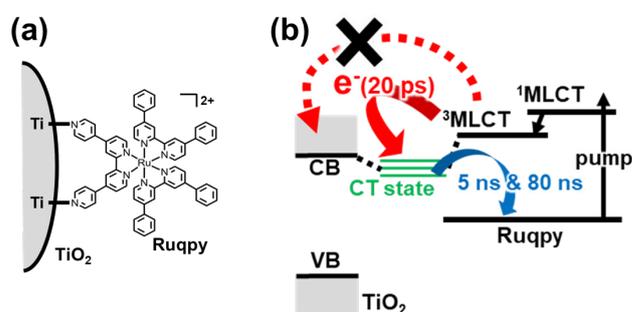


図 1(a) Ru 錯体吸着 TiO₂ 光陽極 (b) 本研究で提案している電子移動ダイナミクスの概略

<第 34 回配位化合物の光化学討論会 優秀ポスター賞受賞報告>

光誘起電子移動を駆動力にする電子アクセプター/アクセプター型ダブルウォール大環状ホストの創出

東京理科大学大学院理学研究科 緒方 大二



この度は第 34 回配位化合物の光化学討論会において優秀ポスター賞をいただき、大変嬉しく光栄に存じます。また、ポスター審査員の先生方に、深謝の意を表します。

本発表では、電子受容性のアクリジン骨格にもつビスイミダゾール架橋配位子と亜鉛イオンから大環状ホストを形成させ、その優れた電子受容性により、光誘起電子移動現象を利用して、ゲスト有無での励起状態の一電子還元電位を定量し、一電子還元前後でのゲストとの結合定数の違いを評価することに成功しました。通常、有機配位子などは酸化還元が非可逆であるため、一電子還元状態の評価は困難ですが、光誘起電子移動現象を利用すれば、間接的に一電子還元電位を評価できることに注目したことが本研究を成し遂げられたポイントだと考えています。他

に注目していただきたい点は、ダブルウォール型のホストの構造です(図1)。ホスト内部の空間は、外部から二重に囲われており、剛直かつ堅牢な構造をしているため、一電子還元されても分解せず、希薄濃度(数 μM)でも、ダブルウォール構造を維持し続けられると考えられます。

本研究は東京理科大学の湯浅順平教授のご指導のもと遂行されました。この場を借りて深謝申し上げます。また、本レター執筆の機会を賜りました複合系光機能研究会に厚く御礼申し上げます。

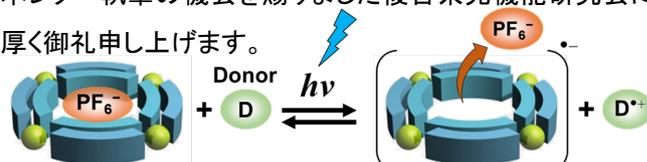


図1 ダブルウォール大環状ホストの一電子還元を駆動力としたゲストの包摂と放出機構

〈第 34 回配位化合物の光化学討論会 優秀ポスター賞受賞報告〉

Er 系ハイブリッド型アップコンバージョンナノ粒子の発光色制御

帝京科学大学大学院理工学研究科 溝口 隆介



この度は、第 34 回配位化合物の光化学討論会にて優秀学生ポスター賞をいただき、大変光栄に存じます。本研究では、希土類フッ化物を用いたハイブリッド型アップコンバージョン(UC)材料の開発を進めております。これまでに、緑色発光を示す Er 系 UC 粒子の結晶構造および粒子サイズを制御することで、5%を超える UC 発光効率を達成しました。また、 Mn^{2+} および Tm^{3+} をドーピングすることでエネルギーの緩和過程を制御し、発光波長を緑色から赤色に変化させることにも成功しました(図1)。さらに、粒子径や表面状態を変化させた粒子を用い、ポリマーへの分散性を向上させ、UC 透明薄膜を作製しました。薄膜化により、UC 材料の応用の幅が広がります。本研究をさらに発展させ、希土類 UC 粒子が次世代材料として発展することを期待しています。本研究にてご指導いただいた早稲田大学の石井准教授および研究を支えていただいた方々に深く感謝申し上げます。

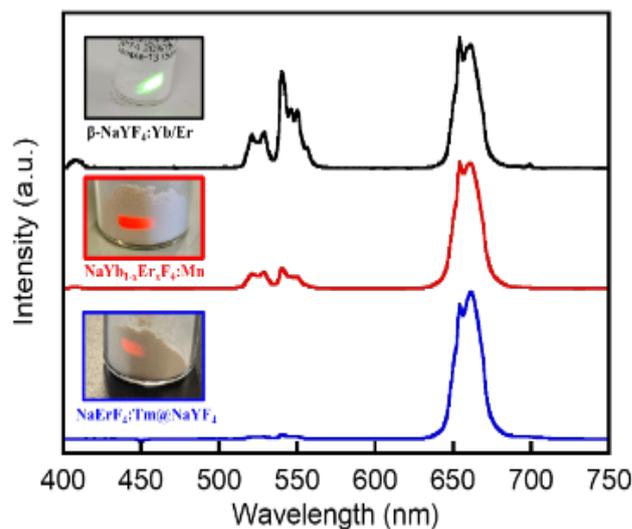


図1 NaYF₄:20%Yb, 2%Er (上), NaYb_{1-x}Er_xF₄:40%Mn (中)および NaErF₄:0.5%Tm@NaYF₄(下)粒子の UC 発光スペクトル ($\lambda_{ex} = 980$ nm). 挿入図は近赤外光照射下での UC 発光を示す (980 nm 100 mW).

複合光ニュース

【昇任】

■高知工科大学 理工学群／大学院工学研究科の伊藤亮孝先生が7月に教授に昇任しました。



■千葉大学大学院工学研究院の中村一希先生が昨年10月に教授に昇任しました。



■第34回配位化合物の光化学討論会・第17回配位化合物の光化学夏の学校 開催報告

世話人代表: 佃 俊明(山梨大学教育学部)

2023年8月9日(水)~11日(金)に第34回配位化合物の光化学討論会(主催:複合系の光機能研究会,共催:光化学協会,錯体化学会,日本化学会),同11日(金)~12日(土)には第17回配位化合物の光化学夏の学校をそれぞれ開催した。COVID-19の感染状況や直前に日本列島を襲った台風6号の影響が心配されたが、無事、山梨大学甲府西キャンパスを会場とし、4年ぶりの現地開催で開催された。

討論会には129名(一般48名,学生78名,世話人3名)の方に参加いただき、特別講演2件,口頭発表28件,ポスター発表56件の講演が行われた。全参加者がすべての発表を聴講してしっかりと議論するという本討論会の方針に基づいて、口頭発表セッションは一会場で開催し、いずれの発表でも活発な議論が行われた。討論会2日目には、特別講演として大谷文章先生(北海道大学名誉教授)に「デジタルキネティクス~マクロな速度論で光触媒のミクロな電子移動を想像する」という題目で、多電子移動過程をふくむ固体粒子の触媒反応が、光強度や粒子サイズの均一度などの条件によって速度式がデジタルに変化するデジタルキネティクスの概念についてご紹介いただいた。また、3日目には柘植清志先生(富山大学教授)に「銅(I)及び銀(I)発光性配

位高分子の合成と複合化」という題目で、発光性ジイミン配位子の種類や架橋の有無、銅(I)と銀(I)の含有比率による発光特性の変化やそのメカニズムについてご講演いただいた。ポスター発表は、2日目の午前中にまず発表者がショートプレゼンテーションを講演会場で行い、午後、大村智記念学術館2階ホールに場所を移して行われた。掲示されたポスターの前で発表者と聴講者が活発に議論を交わしている姿が至る所で見られ、セッションは(会場が少し手狭だったこともあるが)かなりの熱気を帯びたものとなった。また、発表番号に富士山のマークがつけられたポスター賞候補は、応募数が56件中38件にのぼり、ポスター賞の選考はかなりハイレベルなものとなった。余談ながら、学術館の1階には大村智先生関連の展示や水晶博物館があり、セッションの合間を縫って十数名の参加者にご観覧いただいたようである。学術館管理者に代わり、この場を借りて感謝したい。

懇親会はベルクラシック甲府にて、2日目の夕方、立食形式で開催された。山梨開催ということで、参加者の方々はおそらく山梨県産ワインをご期待されていることと思いき、準備させていただいた。幸い、いくつかの方面からワインのご提供があり、会に花を添えていただいた。この場を借りてお礼を申し上げたい。

若手研究者や学生による口頭/ポスター発表に対して厳正な審査が行われ、懇親会の授賞式にて賞状およ



び副賞が授与された。各賞の受賞者は以下の通りである(講演題目は省略)。

優秀講演賞: 小川知弘博士(富山大理)

最優秀学生講演賞: 板垣廉氏(京大院工)

優秀学生講演賞: 八鍬光大郎氏(東理大院理)

最優秀ポスター賞: 稲毛康太氏(北大院総化), 藤原麻友香氏(兵庫県大院理)

優秀ポスター賞: 溝口隆介氏(帝京科大院理工), 屋良雅也氏(九大院理), 緒方大二氏(東理大院理)

なお、討論会が終了した8月11日(金)の午後からは、学生を中心に、富士吉田市の人材開発センター富士研修所に場所を移し、配位化合物の光化学夏の学校がこちらも4年ぶりの対面開催で行われた。この夏の学校は“数式”を用いてしっかりと基本を勉強し、積極的な

質問により理解を深めていくことを目標としており、今回は北川裕一先生(北海道大学)に「自然光学活性と磁気光学活性」について詳しく解説いただいた。また、今回は参加者が「吸収・発光スペクトル形状解析」や「光誘起電子移動論」をテーマに、グループワークを行った。校長を務められた伊藤亮孝先生(高知工科大学)をはじめ、世話人の学生諸氏の方々のご尽力のもと、有意義な勉強会となった。

本討論会の開催にあたり、世話人として新森英之先生(山梨大学生命環境学部)、石井あゆみ先生(早稲田大学)に多大なるお力添えをいただいた。また、錯体化学会をはじめ、多くの団体・企業にご協力いただいた。この場をお借りして厚く御礼申し上げます。

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 (contact@fukugo-hikari.org) までご連絡下さい。

発行: 複合系の光機能研究会 第11期 代表 竹田浩之

編集・企画担当: 由井樹人、岩村宗高、玉置悠祐

URL: <https://fukugo-hikari.org>