

複合系の光機能研究会 ニュースレター

石谷治教授の紫綬褒章受賞に寄せて

小池 和英(産業技術総合研究所)



昨年秋、石谷さん(広島大特任教授・東京科学大名誉教授)が光化学に関する貢献により紫綬褒章を受章されました。共同研究者の一人として、石谷さんの光化学、錯体化学に対する貢献が評価されたことを大変うれしく思います。

私から見ると、石谷さんの研究は、地球環境問題に対する貢献を目指す目標を掲げつつ、光合成の「機能」を金属錯体の多様な酸化状態や立体特異性を使って実現し、そこから、高度な選択性や多電子酸化還元、化学反応のメカニズムを理解する、というものだと思います。社会貢献の面には、追い風も、逆風の時もありましたが、サイエンスを求める姿勢を堅持して研究を続けて来られたと思います。基礎科学には、研究の意義を示して、国のリソース配分を受けることが不可欠です。その点、純粋な科学的興味で選択された研究対象「人工光合成」が、長期的な地球環境問

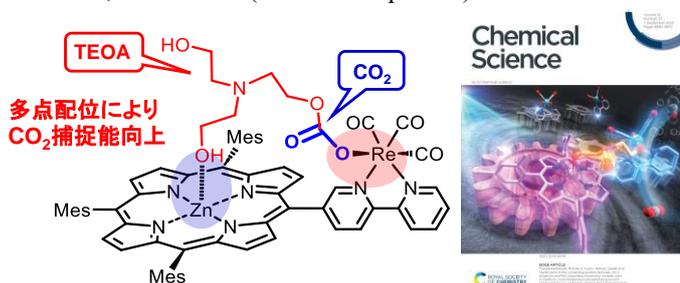
題の解決に資するという幸運もあったと思います。私も含めて、石谷研究室の学生さん、共同研究者の方々も、研究自体の面白さに加えて、社会への貢献の可能性からも後押しされていたのではないのでしょうか。

石谷さんの熱意と実行力は感服するところですが、錯体光化学の研究分野、あるいは研究者コミュニティの振興についても、多大な貢献をされました。本研究会も、金属錯体の光物理・光化学分野の研究者のつながりを深めるとともに、興味を持たれた異分野の研究者にも参加していただいて、(近い)将来のプロジェクト研究につなげる意図がありました。先人が築かれた学会・研究会に加えて、「複合系の光機能」に興味を持つ研究者が集まることで、この分野の再活性化につながったと思います。

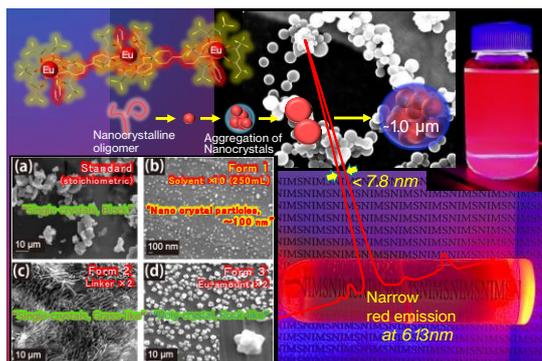
石谷さんは、広島大に移られて、研究の総仕上げの時期だと思います。反応メカニズムの理解とともに、次のブレークスルーへの萌芽が見つかることを祈念します。

【複合光ギャラリー】

■東京理科大学(現所属 近畿大学) 倉持悠輔らは亜鉛ポルフィリンとレニウム錯体触媒を連結した二元系において、レニウム錯体上で二酸化炭素捕捉を担うことが知られているトリエタノールアミンが、レニウムだけでなくポルフィリン中心の亜鉛にも架橋配位することで光化学的二酸化炭素還元触媒活性を飛躍的に向上させることを見出しました。この架橋効果の最適化により、さらに効率的二酸化炭素還元プロセスの実現が期待されます。 Y. Kuramochi, M. S. Asano, A. Satake, *et al.*, *Chem. Sci.* **2023**, *14*, 8743–8765 (Front cover picture).



■物質・材料研究機構 中西らは結晶形成の反応速度が早い一次元の希土類配位高分子結晶において球形やシートなど様々な形態変化とその制御に成功しました。これらは形状に依らず同種の結晶性と光機能、化学的安定性を示し、ナノからマイクロのサイズを制御できる高次蛍光体として電子デバイス利用が期待されています。 T. Nakanishi, Y. Hirai, J. Xu, T. Takeda, S. Watanabe, A. Yasumori, S. Hakamada, Y. Kitagawa, Y. Hasegawa, *Sci. Tech. Adv. Mater.*, **2023**, *24*, 2183711.



【複合光ニュース①】

■ 石谷 治 先生（広島大学 特任教授、東京工業大学 名誉教授） 紫綬褒章ご受章！

本研究会創設者のお一人である石谷 治 先生（広島大学特任教授、東京工業大学名誉教授）が、2024 年 秋の褒章において紫綬褒章をご受章されました（広島大学大学院理工系科学研究科ニュース <https://www.hiroshima-u.ac.jp/adse/news/88729>、東京科学大学ニュース <https://www.isct.ac.jp/ja/news/hc1molzb77er#>）。石谷先生は、金属錯体の光化学、および人工光合成に関する研究において世界をリードするご研究を進めてこられました。分野横断的な素晴らしい研究成果をあげられると共に、日本化学会、錯体化学会、光化学協会等、様々な学会・研究者コミュニティにおける振興にも尽力され、当該研究分野を常に第一線で牽引されてきました。本研究会におきましても、初代会長、第 12 回 配位化合物の光化学討論会世話人、第 4 回配位光の光化学夏の学校講師、18th ISPPCC 世話人、1st ISPPCCS 世話人等をお務めになられる等、本会の運営にも多大なご貢献をいただいています。複合系の光機能研究会一同、心よりお祝い申し上げます。



複合系の光機能研究会設立時の写真 2003 年 1 月 26 日 筑波
前段右から3人目が石谷先生（関西大学 石田齊先生ご提供）

■ 石谷 治 先生 からのメッセージ

この度の紫綬褒章受章に関して、このような特集を組んでいただいた複合系の光機能研究会幹部の方々、それにお祝いのお言葉をご寄稿いただいた先生方にお礼申し上げます。どうなるか予想も付かず、とにかくやってみようと思われ、皆さんと協力しながら行った研究会の立ち上げと運営、会議や討論会の招致と実行、新たな研究分野への挑戦などなど、私も懐かしく思い出しました。現在、金属錯体の光化学、複合系の光機能は日本における活発な研究分野として認識されています。また、他分野からの研究者の方々の参入もあり、多くの若手研究者も育ってきています。今後さらに発展することが期待できますし、またそうなるべき研究分野だと思います。



紫綬褒章受章を私自身は全く予想しておらず、お話をいただいたときには「私が？」と少し困惑も致しました。しかし、受章理由が「光化学研究への貢献」（もちろん私の「光化学研究」は「錯体を中心とした光化学」です）であることは大変うれしく思っています。公害資源研究所（現 産業技術総合研究所）で 7 年、埼玉大学で 7 年、東京工業大学で 22 年そして広島大学で 2 年、この分野の研究を楽しく（時には厳しく）議論しながら一緒に進めてきた多くの共同研究者や学生の皆さんとの共同作業の成果をお褒めいただいた褒賞です。皆さまに深く感謝いたします。人類の将来を開くために必要な人工光合成に関する研究に関わりたいと考えて大阪大学の朴先生の研究室に参加し勉強させていただいた結果、金属錯体の光触媒機能の開発が重要だ気づくことができました。その考えは今でも変わっていません。微力ですが、この分野の発展に少しでも寄与できればと気を引き締めております。今後も、よろしく願います。

■ 石谷 治 先生へのご祝辞

石谷先生と長く研究・学会活動をされてきた先生方よりご祝辞をいただいておりますので、本号に掲載いたします。

<p>朴 鐘震 先生 (前高麗大学校碩座教授)</p>  <p>石谷さん、日本化学会賞に続き紫綬褒章叙勲おめでとう。43年前、大阪大学大学院受験の際、教授面接で人工光合成の研究をやりたいと明言、稀有なことと話題になったものです。配属は遷移金属錯体による可視光レドックス光増感に関わっていた私のグループに決まったことが初対面でした。その後、私がジョージア大学に滞在中 King 教授から塩化レニウムを分けてもらった後、レニウム錯体の光化学を開始すると石谷さんが大活躍、今ではレニウム錯体の化学は彼の独壇場となりました。しかし、担当教授が突如某高専校長に赴任、残された石谷さんは学位取得後ポスト無く渡独、若い時の苦労は買ってでもしろとの格言通り彼は大成しました。今後更なる発展を祈念しています。</p>	<p>井上 晴夫 先生 (東京都立大学 名誉教授)</p>  <p>硝子戸の外に出でてこそ光あり 鐵晴 石谷治先生の東工大退官に際して贈った拙句に込めた心象の多面体を披露するまでもないが、研究者の歩む径はそれぞれである。仰ぎ見る白雲にまだ見えぬ頂を目指す脚、その踵に続く脚。電子移動増感のパイオニアたる朴鐘震先生の薫陶の下、大いなる触発を受けた石谷先生は一貫して分子触媒による二酸化炭素光還元研究に没頭され、その持続する強い志と熱意が白雲を突き破る勢いとなり瞠目すべき業績により広く新しい景色を開かれた。多くの卓越した後進研究者が石谷研究室から輩出していることも素晴らしく、心より敬服する次第である。文学の坂を登る漱石の脚さばきも自然科学の螺旋坂に通ずるところがありそうだ。</p>
<p>喜多村 昇 先生 (北海道大学 名誉教授)</p>  <p>石谷先生の紫綬褒章受章を心よりお喜び申し上げます。石谷先生の永年に亘る錯体光化学や光エネルギー変換に関するご研究に対するご貢献が高く評価された当然の受賞であると思います。また、1985年広島における配位光討論会のプレシンポ以来、日本における錯体光化学を支えて来られてきた事に改めて敬意を表します。石谷先生とは40年以上に亘って親交を重ねて来ましたが、中でも、石谷先生から「手伝ってよ!」と言われて開催した2009年のISPPCC Sapporoが思い出されます。ISPPCC Sapporoには、共通の留学先であるT. J. Meyer先生をお呼びできたのも懐かしく思い出されます。東工大退職後も広島大学特任教授として世界を駆け巡ってご活躍されていますが、ご健康に気をお遣い頂き、更なるご研究の発展を成し遂げられる事をお祈り致します。乾杯!!</p>	<p>加藤 昌子 先生 (北海道大学 名誉教授)</p>  <p>石谷先生、紫綬褒章ご受章おめでとうございます。人工光合成の分野での顕著なご業績と御貢献が認められた結果でありお喜び申し上げますとともに、複合系研究会としても大変うれしいことと昔を思い出しながらしみじみしています。2007年に「複合系の光機能研究会」が発足し、石谷先生はまさにそのけん引者として大変ご尽力されました。当時、錯体化学が主分野であった私も引きずられて「複合系」に参加させていただき、色々面白い時間を共有できたことはよい思い出です。一方で、研究会が軌道に乗った後は若手の人に運営を任せるといふ道筋もしっかりつけられたと思います。何よりも研究熱心でありながら気さくなお人柄が多くの研究者を引き付けてきたと思います。ますますのご活躍を!</p>
<p>民秋 均 先生 (立命館大学 特任教授)</p>  <p>石谷さんの「方向音痴」はつとに有名であったが、最近ではスマホのおかげで街歩きのガイドまで買って出るようになって、ちょっと寂しい。サマータイムが終わっているのに気が付かずに、列車(ドイツ・ベルリンから私の留学先であるルール河畔のミュールハイムまで)に乗り遅れるようなお茶目なところは、いつまでも変わらないで欲しい。紫綬褒章は「おほめ」の賞なので、これからも光化学研究の羅針盤として、先頭を走り続けてもらいたい(海岸に行こうとして山に登るような迷子にならずにね! [笑])。「タメ」なのですが、セミリタイアした身としては、これからも全力疾走する石谷さんを微力ながら応援したい。鶏口となるも牛後となるなかれ!</p>	<p>石田 斉 先生 (関西大学 教授)</p>  <p>石谷 治 先生、紫綬褒章ご受章おめでとうございます。石谷さんはいつ、「俺は自分がやりたいことしかやらんや」とおっしゃっていましたが、ご自身が最もやりたい「人工光合成」のご研究が高く評価されたことを、私たちも大変嬉しく思います。また「人工光合成」の分野において、私たちだけでなく世界中の研究者を魅了し、引っ張ってこられたこと、複合系の光機能研究会をつくり、私たちを束ねてここまで導いてくださったことに大変感謝しています。これからも益々お元気で、広島大学という新しい環境で、皆が注目する研究をされることを願っています。本当におめでとうございました。</p>

【複合光ニュース②】

■第35回配位化合物の光化学討論会開催報告

世話人：長谷川 美貴(青山学院大学理工学部)

大月 穰(日本大学理工学部)

以下の要領で第35回配位化合物の光化学討論会開催を企画し運営した。会期：2024年8月11日(日)~13日(火)。会場：国連大学および青山学院大学青山キャンパス。共催：日本化学会、光化学協会、錯体化学会。協力：青山学院大学、日本大学、国連大学、英国王立化学会。

参加者数は、一般121名、学生100名であり最先端の発表に対し活発な議論が行われました。発表は、特別講演(50分)2件、口頭発表27件(A講演25分:10件、B講演18分:17件)、ポスター発表50件。関西大学 石田 斉教授およびキャノン R&D 坪山 明博士による特別講演は、本討論会の趣旨にふさわしい光機能の分子設計とその生命物質系への展開および応用を含む内容で感銘を受けました。

優秀講演賞審査に5件、学生講演賞審査に15件、ポスター賞審査に43件の申し込みがあった。審査の結果、優秀講演賞1件、最優秀学生講演賞1件、優秀学生講演賞2件、最優秀ポスター賞2件、優秀ポスター賞3件を表彰しました。詳細は研究会ホームページを参照ください。

討論会前日には若手の会が国立青少年オリンピックセンターで行われ(伊藤亮孝校長、講師：平原将也先生)、同分野に関わる40名の学生が集い、座学とグループワークを通じたインタラクティブな学習の機会が設けられました。

協賛法人・団体が、19団体申し出て下さり、展示ブースや広告の御協力により会場の雰囲気が大変活気あふれるものとなった。また、協賛の一部は夏の学校にも活用させていただき、後進のエンカレッジにつなげることができたので申し添えます。ありがとうございました。今回、各団体に感謝状の贈呈を企画し、各ブースで贈呈式を行いました。

3日間を2つの異なる会場ではしごする形の開催となり、準備や片づけを含むリハーサルを含めて、すべて倍の時間と労力を費やすことになった。歴代の会長には、多くの相談をさせて頂き貴重なご助言を頂きましたことに感謝申し上げます。前回世話人佃俊明先生、現執行部の皆様の協力に感謝いたします。最後になりましたが、日本大学大月研究室細谷遥佑先生と学生そして青山学院大学長谷川研究室の学生には、事前の準備から

当日の運営片付けに至るまでワンチームとなって積極的に明るく協力してくれたことを誇りに思います。

<特別講演>

・坪山 明 先生 (キャノン株式会社 R&D 材料開発センター)

「金属錯体を用いた有機 EL 発光材料の開発：分子設計と発光特性」

・石田 斉 先生 (関西学院大学 教授)

「ルテニウムポリピリジル錯体：光レドックス触媒、ペプチド折り紙と抗がん活性」

<受賞者一覧>

・優秀講演賞 (Oral Presentation Award from Journal of Materials Chemistry A):

小林 文也 先生 (東京理科大学)

「溶媒蒸気暴露による異方的分子配列変換に基づいた単核アルミニウム(III)錯体の協奏的光機能の研究」

・最優秀学生講演賞 (Chemistry Letters Young Researcher Award):

小林 大士さん (富山大学)

「4,4'-ビピリジンで架橋された発光性ハロゲン銅(I)配位高分子の結晶中における光励起ダイナミクス」

・優秀学生講演賞:

石原 弘太郎さん(京都大学)

「錯体触媒部への指向的電荷移動に基づく π 共役系高分子光触媒の高活性化」

白井 そらさん (名古屋大学)

「キラルフェニルエチルアミン修飾シリカ表面への固定化による発光性 Tb 錯体のキラリティー誘起」

・最優秀ポスター賞

A Poster Prize from Journal of Materials Chemistry A:

田崎 芹夏さん(北海道大学)

「Eu(III)/Tb(III)/Gd(III)希土類錯体混晶を利用した多色残光」

BCSJ Award for Poster Presentation:

鈴木 ひかりさん(早稲田大学)

「一次元らせんペロブスカイトの光スピンドバイス特性」

・優秀ポスター賞

滝沢 諒平さん(北海道大学)

「テトラキス型キラル Eu(III)錯体の π -4f 電荷移動励起状態に基づくキラル光学特性」

能登 瑞樹さん(帝京科学大学)

「全方位フォトルミネッセンス分光法を用いたハロゲン化鉛ペロブスカイト単結晶の評価」

カ石 洸太さん(青山学院大学)

「液体状態の発光性希土類錯体を指向した三元錯体の合成」

＜第 35 回配位化合物の光化学討論会 優秀講演賞受賞報告＞
 溶媒蒸気暴露による異方的分子配列変換に基づいた
 単核アルミニウム(III)錯体の協奏的光機能の研究

東京理科大学理学部第一部化学科・講師 小林 文也



研究概要:

対称性が破れた極性集積構造を有する化合物は、強誘電性などの特異的な誘電特性や第二次高調波発生 (SHG) などの非線形光学特性を示すことから、センサーやアクチュエーターなどへの応用が期待されており注目を集めているが、意図した形でゲスト分子への応答性を獲得することや可逆的な集積構造変換を達成することが難しいという課題が存在している。筆者はこれまでに、溶媒蒸気暴露による極性集積構造と非極集積構造の可逆的な構造変換と誘電特性の制御が可能な六配位八面体型単核錯体 $[M^{III}(\text{sap})(\text{acac})(\text{solvent})]$ ($M = \text{Fe}, \text{Al}$; $\text{H}_2\text{sap} = 2\text{-salicylideneaminophenol}$; $\text{acac} = \text{acetylacetonate}$) をもちいた新たな集積構造変換システムを開発している[1-3]。この系では配位サイトの一つが溶媒分子により占有されており、溶媒蒸気暴露による配位溶媒の置換反応が構造変換の駆動力となっている。本研究では、ナフタレン環を導入した単核アルミニウム(III)錯体 $[\text{Al}(\text{nap})(\text{acac})(\text{sol})]$ ($\text{H}_2\text{nap} = N\text{-}(2\text{-hydroxyphenyl})\text{-}2\text{-hydroxy-}1\text{-naphthylaldimine}$; $\text{sol} = \text{MeOH}$ (1), pyridine (2), DMSO (3)) において、溶媒蒸気暴露による極性集積構造変換とバイポクロミック挙動との協奏的機能の発現を達成した。

最近の研究成果:

単結晶 X 線構造解析および粉末 X 線回折測定により、錯体 1、2 が、それぞれ非極性空間群 $P2_1/n$ および $P-1$ にて結晶化しており、錯体 3 は SHG 活性な極性空間群 $Pna2_1$ に属する $[\text{Fe}(\text{nap})(\text{acac})(\text{DMSO})]$ と同一の結晶構造であることが確認された。これらの錯体同士は溶媒蒸気の暴露によって、配位溶媒の置換とそれに伴った集積構造の変換が可能であり、さらに、 pyridine 蒸気の暴露による顕著なバイポクロミック挙動も観測された(図 1)。錯体 3 では、YAG レーザー (1064 nm) による発光スペクトル測定において極性集積構造に起因した SHG が観測されており (532 nm)、極性集積構造への変換を裏付ける結果とな

った。また、錯体 1 の単結晶試料および DMSO 蒸気暴露後の結晶試料 (3) に対して、圧電応答顕微鏡 (PFM) による表面観察を行ったところ、明確な位相のコントラストと強誘電体ドメインが確認され、 DMSO 蒸気暴露による極性集積構造変換および強誘電相の形成を直接的に観測することに初めて成功した。

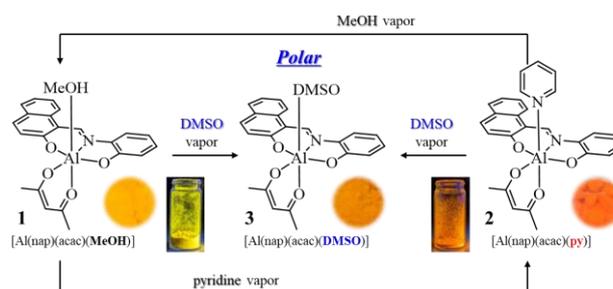


図 1. 溶媒蒸気による構造変換とバイポクロミック挙動

最近では、極性化合物だけでなく、キラル集積化とキラル物性の制御が可能な溶媒蒸気応答性単核アルミニウム(III)錯体群の開発へと展開している。また、本研究成果におきまして、第 35 回配位化合物の光化学討論会にて優秀講演賞ならびに Journal of Materials Chemistry A Prize をいただき、大変光栄です。審査いただきました先生方、ならびに本稿執筆の機会をいただきました複合系の光機能研究会に深く感謝申し上げます。

文献:

[1] F. Kobayashi, R. Akiyoshi, D. Kosumi, M. Nakamura, L. F. Lindoy and S. Hayami, *Chem. Commun.* **2020**, 56, 10509.
 [2] F. Kobayashi, M. Gemba, S. Hoshino, K. Tsukiyama, M. Shiotsuka, T. Nakajima and M. Tadokoro, *Chem. Eur. J.* **2023**, 29, e202203937.
 [3] F. Kobayashi, A. Yoshida, M. Gemba, Y. Takatsu and M. Tadokoro, *Dalton Trans.* **2024**, 53, 11689.

<第 35 回配位化合物の光化学討論会 最優秀学生講演賞受賞報告>

4,4'-ビピリジンで架橋された発光性ハロゲノ銅(I)
配位高分子の結晶中における光励起ダイナミクス

富山大学大学院理工学研究科 小林 大士



この度は第 35 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及び Chemistry Letters Young Researcher Award を頂き、大変光栄に存じます。

研究概要:

{Cu_nI_n}骨格をもつ配位高分子(CPs)はMLCTやXLCT、CCなどの多様な励起状態に加え、非局在化した励起状態を形成する可能性があり、近年注目を集めています^[1]。[[CuI(PPh₃)₂(bpy)]_n (bpy = 4,4'-bipyridine)^[2]は 2003 年に合成されて以来広く研究されてきましたが、発光波長のホスフィン配位子依存性に関してはほとんど報告がありません。また、架橋ハロゲンを I から Cl に変えると大きくレッドシフトすることが報告されていますが^[3]、この原因も明らかになっていません。発光波長は電子的な効果と励起状態の緩和によって決まっており、発光波長のシフトについて理解するには、この2つについて明らかにする必要があります。そこで本研究では、[[CuI(PPh₃)₂(bpy)]_n の PPh₃ に様々な置換基(R)を導入した CPs 及び I を Cl に変えた CP (以降 I 体、Cl 体と表記)について量子化学計算と超高速分光測定を行い、発光波長に対するホスフィン配位子及び架橋ハロゲン依存性について検討を行いました。

I 体の定常発光波長にはホスフィン配位子の R のかさ高さとの相関がみられ、かさ高いほど無置換の I 体に対して大きくレッドシフトしており、高分子鎖間に相互作用が存在することが考えられました(図 1(a))。そこで、一次元及び

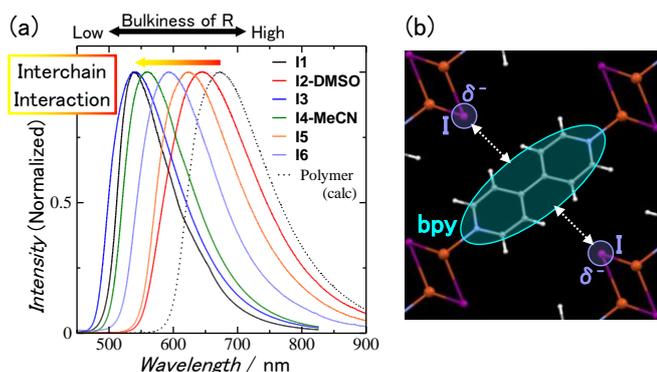


図 1. (a) I 体の定常発光スペクトル. (b) 隣接する鎖間の I と bpy の位置.

三次元の周期境界条件下での量子化学計算により HOMO-LUMO エネルギー差について計算を行った結果、一連の CPs の定常発光波長のシフトは隣接する高分子鎖間の I と bpy の距離に依存し、この距離が短いほど発光波長がブルーシフトすることがわかりました。これは、bpy 上の LUMO が I の負電荷の接近によって不安定化されるためであると考えられます(図 1(b))。

フェムト秒時間分解発光スペクトル(fs-TRES)測定の結果、無置換の I 体では構造変形は生じないのに対し、Cl 体では構造変形が生じることがわかり、これが Cl 体の大きなレッドシフトの原因であると考えられます。また、類似の構造をもつモノマー錯体の fs-TRES との比較により、一連の CPs は励起直後に非局在化した励起状態を形成することがわかり、fs-TRES で共通してみられた励起直後の等発光点をもつスペクトルシフトは励起状態が局在化する過程であることが示唆されました(図 2)。

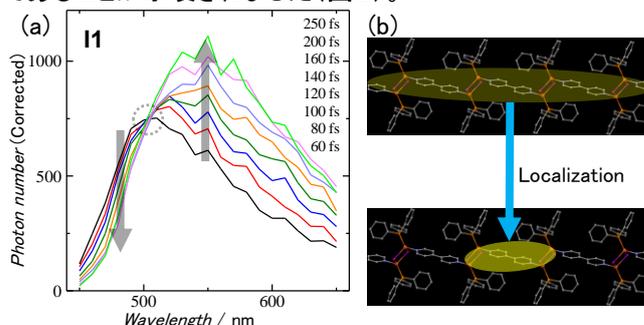


図 2. (a) I 体の fs-TRES. (b)局在化の概略図.

この度の受賞に際し、日頃の研究及び本発表に関してご指導いただきました野崎浩一教授、岩村宗高講師に深く感謝申し上げます。また、単結晶合成及び X 線構造解析についてご指導、ご協力いただきました柘植清志教授にも深く感謝申し上げます。

文献:

- [1] S. Wang, *et al.*, *Chem. Mater.* **2022**, *34*, 3206-3216.
- [2] R.-Z. Li, *et al.*, *Inorg. Chem. Commun.* **2003**, *6*, 1017-1019.
- [3] W.-T. Chen, *et al.*, *Adv. Opt. Mater.* **2023**, *11*, 2202771.

<第 35 回配位化合物の光化学討論会 優秀学生講演賞受賞報告>

錯体触媒部への指向的電荷移動に基づく

π 共役系高分子光触媒の高活性化

京都大学大学院工学研究科 石原 弘太郎



この度は第 35 回配位化合物の光化学討論会において優秀学生講演賞を頂き、大変光栄に存じます。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、深く感謝の意を表します。

本発表では、 π 共役系高分子の電荷分離に適した位置に異なる錯体触媒を位置・機能選択的に複合化することで、水の酸化と CO_2 還元のどちらも進行するバイファンクショナル光触媒として機能することを報告しました(図 1)。 π 共役系高分子に導入したピレン骨格が重要な役割を示し、水の酸化能をもつ Ru 錯体触媒のアンカーとして機能するとともに電荷分離を促進することを見出しました。注目いただきたい点は、光生成キャリアを効率的に反応に利用するための電荷分離制御と、それに合わせた錯体触媒修飾を同時に実現する π 共役系高分子の分子設計です。

本研究は阿部竜教授、中田明伸講師のご指導のもと行われました。日々の研究と発表へのご指導に厚く御礼申し上げます。

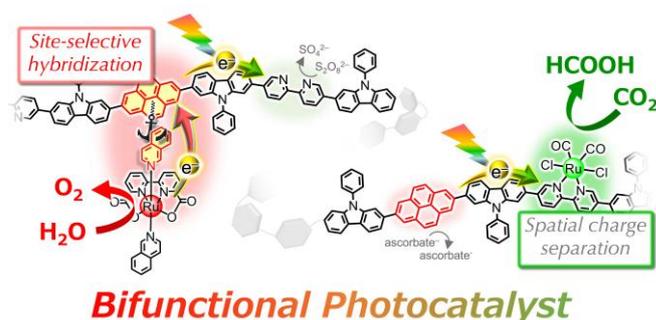


図1. 適切な錯体触媒の π 共役系高分子への位置/機能選択的導入に基づく、水の酸化と CO_2 還元をそれぞれ進行可能なバイファンクショナル光触媒

<第 35 回配位化合物の光化学討論会 優秀学生講演賞受賞報告>

キラルフェニルエチルアミン修飾シリカ表面への固定化による発光性 Tb 錯体のキラリティー誘起

名古屋大学大学院理学研究科 白井 そら



この度は、第 35 回配位化合物の光化学討論会にて優秀学生講演賞を頂き、大変光栄に存じます。本研究では、プロキラルな発光性テルビウム (Tb) 錯体を、キラル分子を修飾した固体表面に固定化することで、Tb 錯体の動的キラリティーを固体表面で制御することを目指しました。プロキラル発光性錯体として、1,4,7,10-テトラアザシクロドデカン骨格とし、4つのピフェノキッド基を有する八座配位子を配位させた Tb 錯体 (Ph_1Tb) に着目し、キラルな 1-フェニルエチルアミン (PEA) を修飾した SiO_2 表面へ Ph_1Tb を固定化した ($\text{Ph}_1\text{Tb}/(R)$ - or (S)- $\text{LNH}_2/\text{SiO}_2$)。 $\text{Ph}_1\text{Tb}/(R)$ - or (S)- $\text{LNH}_2/\text{SiO}_2$ は円二色性 (CD) 及び円偏光発光 (CPL) 活性をそれぞれ発現し、DFT/TD-DFT 法による CD スペクトルの理論計算と合わせて、固

体表面上の PEA 部位への固定化による Ph_1Tb の動的キラリティー制御が可能であることを見出しました(図 1)。今回の受賞に際しまして、ご指導いただいた唯美津木教授、邨次智准教授に心より深く感謝申し上げます。また、共同研究を通してご指導いただいた近畿大学中井英隆教授、分子科学研究所江原正博教授に厚く御礼申し上げます。

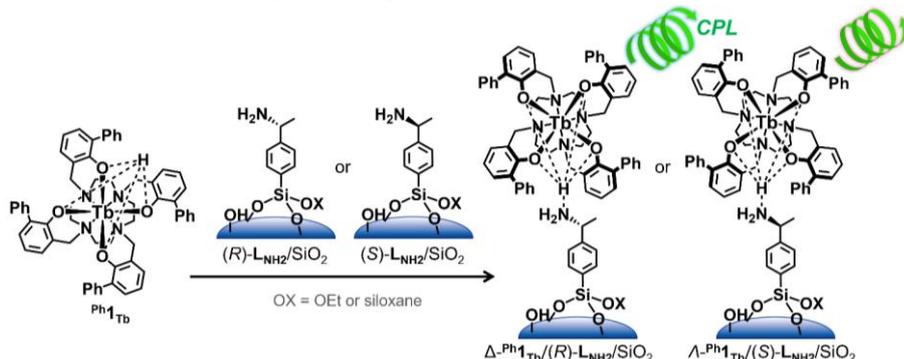


図 1. キラル PEA 修飾シリカ表面への固定化による発光性 Tb 錯体の動的キラリティー制御と CPL 誘起

<第 35 回配位化合物の光化学討論会 最優秀ポスター賞受賞報告>

Eu(III)/Tb(III)/Gd(III)希土類錯体混晶を利用した 多色残光

北海道大学大学院総合化学院 田崎 芹夏



この度は第 35 回配位化合物の光化学討論会において最優秀ポスター賞ならびに Journal of Materials Chemistry A Poster Prize という名誉ある賞を頂き、大変光栄に存じます。また、ポスター審査員の皆様および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へ感謝申し上げます。今後も、今回の受賞を励みに研究活動に精進していく所存です。

本研究では、非 4f-4f 発光性の Gd(III)錯体に、シャープな赤色発光を示す Eu(III)、緑色発光を示す Tb(III)をドープした希土類錯体の混合結晶を合成しました(図 1-2)。合成した希土類混合結晶を用いて時間分解分光測定 (0.1s-2s)を行い、時間経過に応じた多色残光の観測に成功しました(図 3)。

初めての学会参加で大変緊張しましたが、発表に参加した当研究室の先輩方や同期、指導教員の北川先生からの応援もあり、当日は焦ることなくポスター発表に臨むことができました。ポスター発表の際は多くのアドバイスを先生方や学生の皆様から頂戴し、新しい視点で研究内容を見直すきっかけになりました。本研究について課題を抽出するための貴重な機会を頂き、本研究の成長の余地を感じました。今後は頂いたアドバイスを活かして、研究の質をより一層高めてまいります。

日頃より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、ならびに博士課程 1 年・中井拓真さんをはじめとした先端材料化学研究室内の皆様のお力添えがあつて今回の賞を頂くことができました。

最後に毎日の研究生生活を行うにあたり、支えてくれた家族に感謝申し上げます。

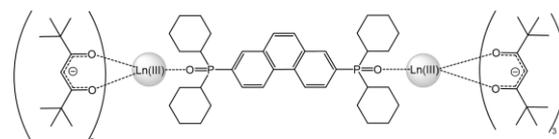


図 1. 希土類錯体の構造

(Ln(III) = Eu(III) or Tb(III) or Gd(III))

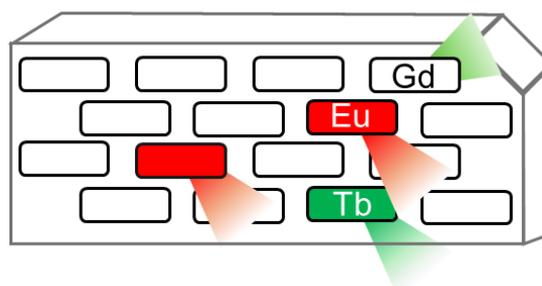


図 2. 合成した希土類錯体混合結晶

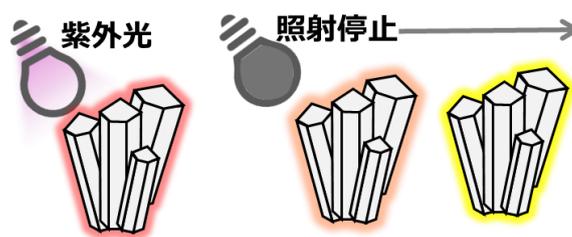


図 3. 希土類錯体混合結晶の多色残光

＜第 35 回配位化合物の光化学討論会 最優秀ポスター賞受賞報告＞
一次元らせんペロブスカイトの光スピndeバイs特性

早稲田大学大学院先進理工学研究科 鈴木 ひかり



この度は、第 35 回配位化合物の光化学討論会において最優秀ポスター賞および BCSJ Award を頂き大変光栄に思います。この賞を糧により一層研究に励んで参ります。

これまでに本研究では、有機キラル分子とハロゲン化鉛ペロブスカイトの融合により形成した一次元らせん構造を利用し、右あるいは左円偏光を選択的に直接検出することに成功しています[1]。本系の特異的な円偏光検出特性は、構造全体のキラリティとスピン偏極がかかわるものと考えられていますが[2]、そのメカニズムについては不明瞭な点が多く、制御には至っておりません。そこで本研究では、一次元らせんペロブスカイトのらせん構造とスピン状態に起因する光デバイス特性のメカニズムの解明とその制御を目的とし、一次元らせんペロブスカイト薄膜の構造とスピンが寄与するキラル光学特性と光電変換特性について検討を行いました。

一次元らせんペロブスカイトの有機キラル分子には *R*-(+)および *S*-(-)-(1-ナフチル)エチルアミン(*R*(*S*)-1-NEA⁺)を用い、PbI₂ とともにジメチルホルムアミドに溶解させて前駆体溶液とし、スピンコート法によりペロブスカイト薄膜を形成しました((*R*(*S*)-1-NEA)PbI₃)。また、置換基の位置が異なる *R*(*S*)-2-NEA⁺を用いて、同様に薄膜を作製しました((*R*(*S*)-2-NEA)PbI₃)。PbI₂ は、*R*-または *S*-NEA⁺と反応させることで、[PbI₆]⁴⁻からなる八面体構造が面を共有し連結したキラルな一次元らせん構造を形成します(図 1 (a))。これらの薄膜について、円偏光二色性(CD)スペクトル測定を行いました。*R*(*S*)-1-NEA)PbI₃ 薄膜は 400 nm 付近に 4000 mdeg を超える非常に強い CD 信号を示します。一方、*R*(*S*)-2-NEA)PbI₃ 薄膜の CD 信号強度は 2000 mdeg 以下でした。この強い CD を伴う吸収は、主に I5p 軌道から Pb6p 軌道への電子遷移(間接遷移)に対応します。単結晶構造から、*R*(*S*)-1-NEA)PbI₃ の方が一次元鎖のらせん性が大きいことが明らかとなりました。この違いは、一次元らせん構造を促す有機キラル分子のパッキングの違いによるものと考えられます。すなわち、有機キラル分子の構造によ

り、強い円偏光吸収特性を促す一次元鎖のらせん性を制御可能であることが示唆されました。

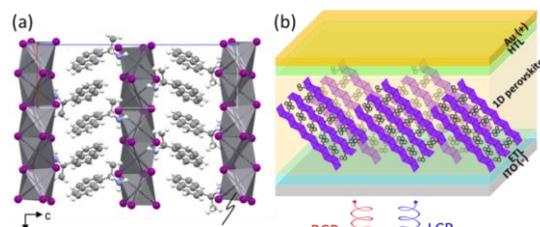


図 1 (*S*-1-NEA)PbI₃ の単結晶構造(a)とデバイス構造(b)

強い CD 信号を示す(*R*(*S*)-1-NEA)PbI₃を用い、光電変換デバイスを作製しました(図 1 (b))。一次元らせんペロブスカイト薄膜の抵抗は約 100 Ω であり、電子輸送層とホール輸送層を導入することで、暗電流値を 10⁻⁶ A まで低減させました。右回りのらせん軸をもつ *S* 体の一次元らせんペロブスカイト薄膜素子では右円偏光、*R* 体の素子では左円偏光照射においてのみ光電変換を示し、左右円偏光を選択的に検出することに成功しました。さらに、各素子において円偏光に対して 100%を超える光電変換効率が得られました。この結果は、円偏光照射による電流生成が単純な光電変換により生じるものではなく、スピン偏極状態の形成による電流生成であることを示唆しています。

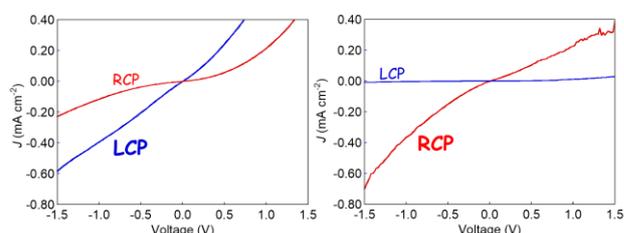


図 2 (*R*-1-NEA)PbI₃ (左)および(*S*-1-NEA)PbI₃ (右)薄膜デバイスの *J*-*V* 曲線

本研究にてご指導を賜りました石井あゆみ准教授に深く感謝申し上げます。また共同研究でお世話になりました東京理科大学 伊藤哲明教授に感謝申し上げます。

文献:

- [1] A. Ishii, T. Miyasaka, *Sci. Adv.* **2020**, *6*, eadb3274.
- [2] A. Ishii, H. Suzuki, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2025**

DOI:10.1002/anie.202424391.

<第 35 回配位化合物の光化学討論会 優秀ポスター賞受賞報告>

テトラキス型キラル Eu(III)錯体の π -4f 電荷移動励起状態に基づくキラル光学特性

北海道大学大学院総合化学院・修士課程 1 年 滝沢 諒平



研究概要:

この度は、第 35 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受賞することができ、大変光栄に思います。本発表では、テトラキス型キラル Eu(III)錯体のキラル光学特性について報告しました(図 1)。溶液中で複数の錯体構造が存在する可能性を示し、このことに起因する円偏光発光特性の変化を観測しました。また、キラル Eu(III)錯体とジベンゾクリセンをドープした PMMA フィルムにおいて、残光機能を有する円偏光発光を達成しました(図 2)。

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の先生方、そして研究室のメンバーや本学会を運営していただいた皆様に深く感謝申し上げます。本受賞を糧に今後も精進していく所存です。

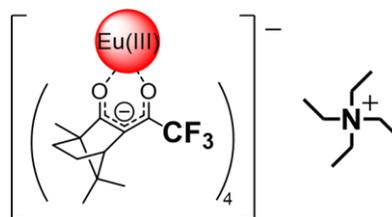


図 1. テトラキス型キラル Eu(III)錯体の分子構造

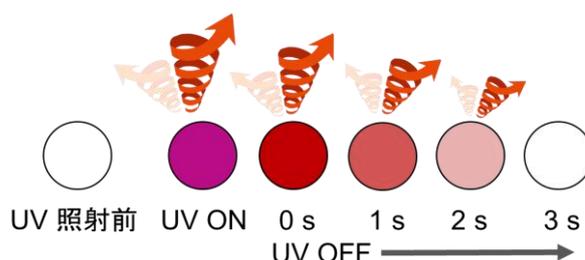
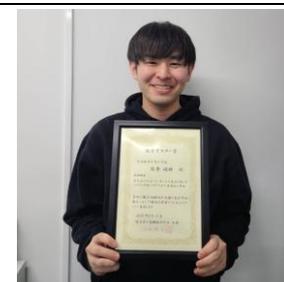


図 2. PMMA フィルムの残光の様子

<第 35 回配位化合物の光化学討論会 優秀ポスター賞受賞報告>

全方位フォトルミネッセンス分光法を用いた ハロゲン化鉛ペロブスカイト単結晶の評価

帝京科学大学大学院理工学研究科 能登 瑞樹



この度は、第 35 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。ハロゲン化鉛ペロブスカイトは、直接遷移型の半導体であり、発光特性やデバイス性能を議論する上で重要な特性の一つである内部量子効率(IQE)の定量化が困難です。そこで本研究では、全方位フォトルミネッセンス(ODPL)分光法によるペロブスカイト単結晶の IQE 値の定量化を試みました。標準 PL 測定では、結晶上部のみから観測される一部の光子しか検出できないのに対し、ODPL 分光法では、吸収端よりも長波長側の発光を全方位で検出することが可能です(図 1)。今回、MAPbI₃ ペロブスカイト単結晶を作製し、ODPL 測定を行った結果、外部量子効率(EQE)は最大で 5.0%、IQE は 49.7%と見積もることに成功しました。本研究を遂行する上でご指導いただいた早稲田大学石井あ

ゆみ准教授、ODPL 分光測定にご助力いただいた浜松トニクス株式会社鈴木健吾様に、深く感謝申し上げます。

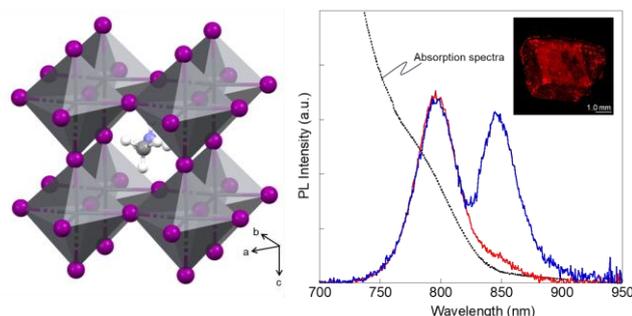


図 1 MAPbI₃ の単結晶構造(左図)および ODPL (左図、青線)と通常 PL スペクトル(右図、赤線)

<第 35 回配位化合物の光化学討論会 優秀ポスター賞受賞報告>

液体状態の発光性希土類錯体を指向した
三元錯体の合成

青山学院大学大学院理工学研究科・修士1年 力石 洸太



この度は、第 35 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賜り、誠に光栄です。この栄誉を励みとし、さらなる研究の深化を目指し、一層精進してまいります。審査員の先生方、ありがとうございます。

本発表では、円偏光発光(CPL)を示す液体希土類錯体の分子設計として、リノール酸をカウンターアニオンに、キラルなフェナントロリン有機分子を配位子に用いたユウロピウム三元錯体 $S\text{-EuL}^{\text{valphen}}(\text{LA})_3$ を合成し、その物理測定および発光測定の結果を報告した。この系は、室温で固体、加熱すると液体となり、その後室温に戻す(アニーリング後)と固体に戻る。この錯体は、室温で紫外線励起すると Eu イオンに特徴的なシャープな発光を赤色領域に強く示し、この発光は液体状態およびアニーリング後で変化しない。すなわち、融解後も配位子と共有結合が保持されていると考えられる。更に、この錯体を膜化し CPL 測定を行ったところ、比較的高い g_{lum} 値を示した。これにより、当初の目的を達成することができた。

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長谷川美貴教授に深く感謝申し上げます。CPL 測定に関してご助力をいただきました北里大学長谷川真士教授にも深く感謝申し上げます。

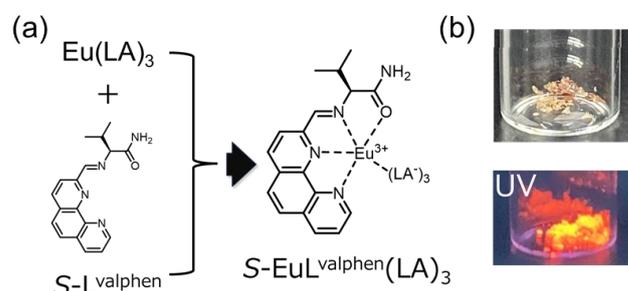


図 1 $S\text{-EuL}^{\text{valphen}}(\text{LA})_3$ の(a)合成スキームおよび(b)室温での可視光・紫外光下での様子

【複合光ニュース③】

■第4回光機能ミニセミナー開催報告

11月30日(土)に第4回光機能ミニセミナーを現地／オンラインのハイブリッド形式にて開催しました。はじめに由井樹人先生(新潟大学)から物質間に弱い相互作用がはたらく系における光物理および光化学過程を、次いで村田慧先生(理化学研究所)から有機金属錯体の種々の励起状態を利用する有機分子変換について基礎からご説明いただきました。現地・オンラインあわせて57名の方に参加いただき、活発な質問・議論が交わ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6年11月30日(土) 15時から
開催方式: ハイブリッド(現地／オンライン)
現地会場: 東京大学本郷キャンパス
オンライン会場: Webex Webinars
主催: 複合系の光機能研究会
(企画: 同将来構想委員会、協力: 同若手の会)

共催: 文部科学省科学研究費補助金
学術変革領域研究(B)「光触媒協奏学」

<プログラム>

15:00- 開会挨拶
15:05- 由井樹人 先生(新潟大学)
「固体表面と分子の相互作用: 光化学的視点から」



16:15- 村田慧 先生(理化学研究所)
「有機分子変換に向けた光触媒サイクルの設計法」



17:10- フリーディスカッション・総合討論

18:00- 交流会

【受賞】

4 件のご受賞のご報告をいただきましたので、本号に掲載させていただきます。心よりお祝い申し上げます。

■ 青山学院大学 理工学部化学生命科学科の長谷川美貴先生が令和5年度日本希土類学会賞(塩川賞)をご受賞されました。

受賞題目:「発光機能開拓を志向し希土類イオンの電子状態を生かした一連の螺旋型錯体の開発とスペクトル解釈」



■ 早稲田大学 先進理工学部化学生命化学科の石井あゆみ先生が令和5年度日本希土類学会奨励賞(足立賞)をご受賞されました。

受賞題目:「有機-無機ハイブリッドによる新規光機能性希土類ナノ材料の開発」



■ 北海道大学大学院 工学研究院の北川裕一先生が令和6年度日本希土類学会奨励賞(足立賞)をご受賞されました。

受賞題目:「芳香族配位子の電子構造制御に基づく希土類錯体の高機能化」



■ 京都大学大学院 工学研究科の中田明伸先生が日本化学会 第74回進歩賞を受賞されました。

受賞題目:「電荷輸送の能動的制御に立脚した有機/無機/金属錯体ハイブリッド光触媒系の開発」



【昇任・異動】

1 件のご昇進と3 件のご栄転のご報告をいただきましたので、本号に掲載させていただきます。益々のご活躍を心よりお祈り申し上げます。

■大阪大学 大学院理学研究科・准教授の吉成信人先生が、2024年7月に同研究科の教授にご昇進されました。



■東京大学生産技術研究所・特任研究員の倉持悠輔先生が2025年4月に近畿大学理工学部理学科・准教授にご栄転されました。



■関西学院大学生命環境学部・専任講師の吉田将己先生が1月に大阪大学大学院理学研究科の准教授にご栄転されました。



■東京大学生産技術研究所・助教の村田慧先生が2024年9月に理化学研究所・ECL研究ユニットリーダーにご栄転されました。



【今後の予定・お知らせ】

■ 第 36 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：日本化学会、光化学協会、錯体化学会

協力：英国王立化学会

高知工科大学総合研究所キラル光機能物性研究センター

会期：2025年8月5日（火）～7日（木）

会場：高知プリンスホテル(高知市南宝永町4番2号)
空港連絡バスまたはとさでん交通路面電車「宝永町」より徒歩1分

URL：<https://haii.fukugo-hikari.org/2025/>

開催方式：対面、2泊3日の合宿形式

討論主題：広い意味での配位化合物の光化学・光物理
(光反応、発光、励起状態、光誘起物性等を含む)に関する基礎および応用研究

特別講演：青木 伸 教授（東京理科大学）

小島 隆彦 教授（筑波大学）

発表申込締切：2025年6月13日（金）

要旨原稿提出締切：2025年6月27日（金）

発表形式：

- ・口頭発表A（発表20分(学士課程の学生が容易に理解できる5分程度の序論を含む)+討論5分）
- ・口頭発表B（発表13分+討論5分）
- ・ポスター発表

参加予約登録締切：2025年6月13日（金）

参加登録最終締切：2025年7月11日（金）

参加登録費：一般 38,000円 (40,000円)

学生 28,000円(30,000円)

※講演要旨集代および2泊3日の宿泊費を含む。括弧内は予約登録締切後の金額。

懇親会：2025年8月6日（水）

(於：高知プリンスホテル)

発表申込・参加登録：討論会ウェブサイトより

問い合わせ先：

伊藤亮孝（世話人代表）

高知県香美市土佐山田町宮ノ口185

高知工科大学 大学院工学研究科/理工学群

E-mail: haii36@fukugo-hikari.org

■ 第 19 回配位化合物の光化学夏の学校

会期：2025年8月4日(月)13時～5日(火)12時
(一泊三食合宿方式)

会場：高知共済会館 COMMUNITY SQUARE
(高知市本町5丁目3番20号)

対象：大学生・院生（分野を問わず）

※申込多数の際には大学院生を優先

定員：41名（講師・校長を除く）

参加費：10,000円

申込締切：2025年6月20日（金）

※申込多数の際には期日前に締め切る可能性あり

申込方法：若手の会ウェブサイトより

実施内容：滝沢進也 先生（東京大学）「金属錯体を用いた一重項酸素発生(仮)」、参加学生主体のグループワーク

問い合わせ先：榎戸雅基（若手の会代表、北海道大）、

校長：伊藤亮孝（高知工科大）

E-mail：haiihikari.young@gmail.com

URL：<https://sites.google.com/site/coordphotochem/>

■ Pacifichem2025でのSymposium開催にともなう発表募集：

口頭発表およびポスター発表を募集しております。詳細はPacifichem2025のホームページをご参照ください。口頭発表申込件数が多い場合、ポスター発表をお願いすることがありますのでご了承ください。

"Photofunctions of Metal Complexes: From Fundamental Aspects to Applications (#ING024)"

Organizers: Miki Hasegawa (CSJ), Ana de Bettencourt-Dias (ACS), Kenneth Kam-Wing Lo (CCS), Garry Hanan (CSC) and Peter Ford (ACS)

Session dates: December 15, 8:00 AM - 5:00 PM, December 16, 8:00 AM - 12:00 PM, +Poster presentations

Location: Hilton Hawaiian Village

連絡先：長谷川美貴（青山学院大学）

hasemiki@chem.aoyama.ac.jp

なお、このシンポジウムに連動してPre-symposium(ISPCCS)を2025年12月12日午後から14日午前まで開催予定です。こちらについても積極的なご発表をお待ちしております。

■ ISPCCS2025 (5th International Symposium on the Photofunctional Chemistry of Complex Systems) joint with 1st International Symposium on Concerto Photocatalysis and IIS U Tokyo Symposiumでの発表募集:

Pacificchem2025の開催に合わせ、恒例となりましたISPCCSを開催いたします。複合系の光機能に関わる国内外の研究者が集う絶好のチャンスです。ぜひご参加をご検討ください。口頭発表およびポスター発表を募集しております。詳細は下記のホームページをご参照ください。

<https://www.eng.hokudai.ac.jp/labo/amc/en/ISPCCS2025/>

口頭発表申込件数が多い場合、ポスター発表をお願いすることがありますのでご了承ください。

Organizers: Kazuyuki Ishii (The University of Tokyo), Yasuchika Hasegawa (Hokkaido University), Miki Hasegawa (Aoyama Gakuin University), Hitoshi Ishida (Kansai University), Garry S. Hanan (Univ. Montreal, Canada), Kenneth Kam-Wing Lo (City University of Hong Kong, China), Peter C. Ford (Univ. of California, Santa Barbara, USA), Ana de Bettencourt-Dias (University of Nevada, USA), Hiroyuki Takeda (Gunma University), Atsushi Kobayashi (Hokkaido University), Eri Sakuda (Nagasaki University), Kazuki Nakamura (Chiba University), Akinobu Nakada (Kyoto University), Kei Murata (Riken), Kiyoshi Miyata (Kyushu University)

Session dates: December 12 (PM) - December 14 (AM)

Location: Royal Kona Resort

連絡先: 石井和之(東京大学)、長谷川美貴(青山学院大学)、長谷川靖哉(北海道大学)

ispccs2025@sci.hokudai.ac.jp

■ 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

編集担当: 由井樹人、岩村宗高、玉置悠祐

企画担当: 山崎康臣

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