

複合系の光機能研究会 ニュースレター

複合系の光機能研究会 第7期会長あいさつ

長谷川 靖哉(北海道大学大学院工学研究院・教授)



金属イオンと有機分子から構成される金属錯体は、金属まわりの配位環境によって様々な物性を発現する機能物質と言えます。この金属錯体は化学分野における重要な研究対象であり、世界中で盛んに研究が行われています。この金属錯体は分子設計ができる点に特徴

があり、その配位構造によって多彩な機能を発現します。

近年、この金属錯体を用いた光科学技術の重要性が急速に高まっています。これは金属錯体の光物理過程解明だけでなく、人工光合成系の解明を目的とした金属錯体の光触媒機能、光エネルギー変換を行う色素増感型太陽電池、発光材料、ディスプレイ素子、光センシング材料、および光生化学機能についての研究にも展開しています。また、

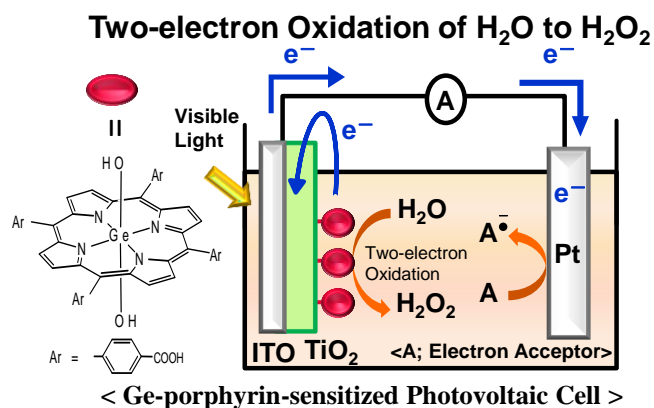
金属錯体を集積した組織体や固体結晶およびナノ材料等の新しい研究領域にも大きな関心が寄せられています。

本研究会では、金属錯体を中心とした複合系の光機能を大いに探求していきたいと思っております。金属錯体および複合系の構造と光機能は密接にリンクしています。学術的な立場から科学を探求し、産業界とも連携を取りながら「複合系の光機能(複合光)」の研究発展に貢献したく思っております。

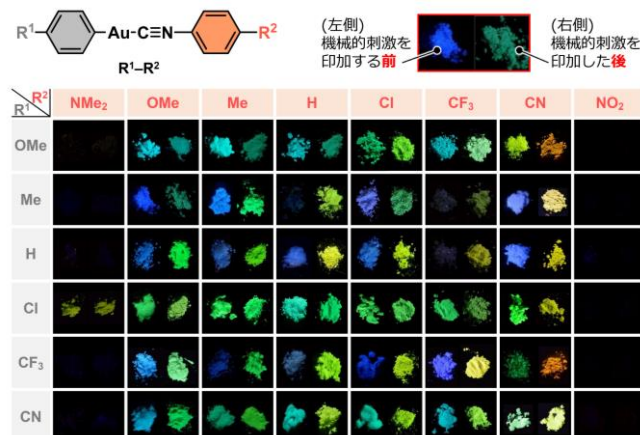
本会の躍進は、学术界の発展と大きくリンクしています。皆様にとって、この研究会が熱く討論および共同研究できる場となるよう、全力を尽して取り組んでいきます。また、新しいメンバーのご参加も大いに歓迎です。第7期会長として、この伝統ある研究会を盛り上げていきたいと思っております。本会発展に尽力を尽したく思っておりますので、皆様のご支援・ご協力をどうぞよろしくお願い申し上げます。

複合光ギャラリー

■宮崎大学・白上努らは、ゲルマニウムポルフィリンと酸化チタンの複合電極と白金電極から構成される光電池系において、水を電子源とする過酸化水素の生成反応が触媒的かつ定量的に進行することを発見しました。人工光合成のモデル系として期待されます。T. Shiragami et al., *J. Photochem. Photobiol. A*, **2015**, 313, 131.



■北海道大学・伊藤肇と関朋宏らは、R¹位、R²位の置換基が異なる 48 種の金錯体 R¹-R²を体系的に合成し、この内 28 種がメカノクロミズム(機械的刺激によって発光が変化する現象)を示すことを見出しました。T. Seki et al., *J. Am. Chem. Soc.* Article ASAP DOI: 10.1021/jacs.6b02409



金属間相互作用の系統的理解を目指した白金錯体 および混合金属錯体の研究

長崎大学大学院工学研究科・教授 馬越啓介



今から 30 年前、ウェルナー型単核コバルト錯体の研究が主流の頃、筆者は大阪市立大学の大井俊一郎教授のもとで、ピリジン-2-チオレートを架橋配位子とする二核白金(III)錯体の合成と性質に関する研究を行っていた。当時は、異常原子価錯体(通常取りにくい酸化状態の錯体)の化学(構造、反応性、酸化還元特性)に目を奪われ、白金(II)錯体の化学にはあまり興味がなかった。二核白金(III)錯体は、白金原子間に単結合を持つので、金属間相互作用が最も強く働く系と見なすことができる。北海道大学の佐々木陽一先生のもとで助手として様々な研究に従事している頃も、まだ、自分自身のテーマとしては発光性金属錯体の研究を行っていなかった。ところが、長崎大学に移り、白金をベースとする混合金属錯体の研究を行っているさなか、筆者らのグループで合成している混合金属錯体の中に非常に強く水色に発光する錯体が含まれていることを、当時大学院生だった小島君が見出した。3,5-ジメチルピラゾールを架橋配位子として、分子内に 2 つの白金(II)と 4 つの銀(I)を含む混合金属錯体 $[Pt_2Ag_4(Me_2pz)_8]$ はクラスター中心からのリン光発光を示し、固体状態の発光量子収率は 0.85 と高い値を示した[1]。いまだに研究室のチャンピオンデータ誇る化合物であり、この化合物の発見が、我々の研究テーマを大きく変えた。混合金属錯体中の銀(I)を銅(I)に変えると、発光色は水色からオレンジ色に劇的に変化した。この様な発光色の変化は、励起状態における強い結合性相互作用の表れで、発光をプローブとして金属間相互作用の変化を見ていることになる。 $Pt_2M_4L_8$ 型混合金属錯体では、導入する 11 族の金属イオンが発光波長のシフトに与える効果に加成性が見られ、白金と 2 種類の 11 族元素を含む混合金属錯体 $[Pt_2M_2M'_2L_8]$ では、白金と 1 種類の 11 族元素を含む混合金属錯体 $[Pt_2M_4L_8]$ に比べて発光波長のファインチューニングが可能になった[2]。一旦、強発光性混合金属錯体の合成に成功すると、周辺化合物の発光特性も気になる。ニトリル系溶媒中で、2,2'-ビピリジンがキレート配位した白金ユニットにアミジン類を作用させたところ、溶媒分子とアミジンがカップリングして生じたイミドイルアミジナトがキレート配位した単核白金錯体が得られた。これら一連の錯体はメカノクロミズムを示すユニークな化合物群であり、例えばプロピオニトリル中で生成するエチル誘導体は、すりつぶすことにより発光が緑色からオレンジ色に変化した。すり潰した試料にアセトニトリルを 1 滴加

えると、アセトニトリルで湿った部分の発光はすり潰す前の緑色に戻り、その周辺には準安定相として黄色く発光する領域が存在することを見出した[3]。メカノクロミズムは、集合体としての(分子間の)金属間相互作用の変化を、発光をプローブとして見ていることになる(図 1)。

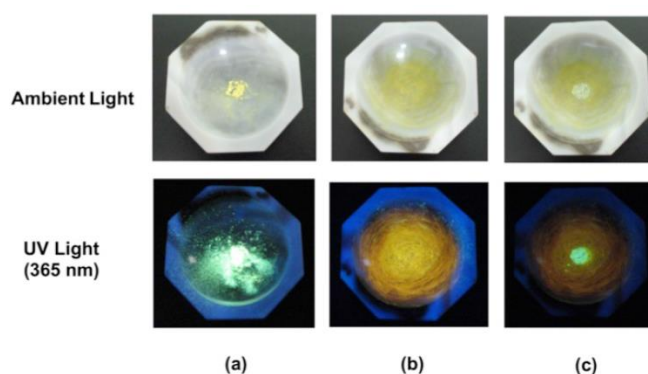


図 1 $[Pt(bpy)\{NH=C(pz)NC(Et)=NH\}]BF_4$ の結晶状態 (a)、すり潰した後 (b)、およびアセトニトリル滴下後 (c) の発光の様子

また、2-フェニルピリジンなどの $N^{\wedge}C$ キレートを有する白金ユニットに 2 つのジメチルピラゾールを配位させた単核錯体 $[Pt(N^{\wedge}C)(Me_2pzH)_2]PF_6$ に、 $Ag(I)$ を作用させると Z 型錯体 $[Pt_2Ag_2(N^{\wedge}C)_2(Me_2pz)_4]$ が生成するのに対し、 $Au(I)$ を作用させると三核錯体 $[PtAu_2(N^{\wedge}C)(Me_2pz)_3]$ が生成することを最近見出した。 $N^{\wedge}C$ の代わりに bpy を用いると Z 型錯体 $[Pt_2M_2(bpy)_2(Me_2pz)_4](PF_6)_2$ が生成し、 $M=Au$ の錯体は、メカノクロミズムを示した[4]。

最後に、混合金属錯体の光物性に関する研究を行うにあたり、大変お世話になった北海道大学・喜多村昇先生、石坂昌司先生(現広島大学)、京都大学・榊茂好先生、中尾嘉秀先生(現九州産業大学)に感謝申し上げます。

文献:

- [1] K. Umakoshi et al., *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 5033.
- [2] K. Umakoshi et al., *Chem. Eur. J.*, **2009**, *15*, 4238.
- [3] T. Tanaka et al., *RSC Adv.*, **2014**, *4*, 62186.
- [4] K. Nishihara et al., *Dalton Trans.*, **2016**, *45*, 4978.

フェムト秒時間分解分光による 金属錯体の構造変化の研究

富山大学大学院理工学研究部・講師 岩村宗高



研究概要:

我々は金属錯体の光励起状態からの緩和過程、とくに構造の時間変化に興味を持って研究に取り組んでいる。分子の変形は1兆分の1秒以下のフェムト秒時間領域で起こる。こうした超高速過程を追跡するため、時間分解に優れたフェムト秒レーザーを用いた可視・紫外領域の過渡吸収・発光分光を主な手法としている。可視・紫外領域の時間変化から、項間交差、内部転換といった電子状態の変化のほか、スペクトルを解析することにより振動緩和や、興味の対象である構造変化の様子を観測することが出来る。とくに、時間分解能が分子の振動数より高い場合、核波束運動によるスペクトルの時間変化が計測される。この振動は、光照射によって誘起された核の動きそのもので、光誘起構造変形と深く関わる。

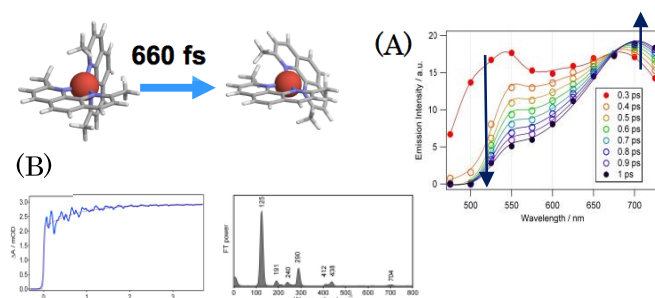


図1 銅(I)ジメチルフェナントロリン錯体の光誘起構造変化に伴う(A)発光スペクトルの変化と(B)過渡吸収時間変化に現れたビート信号とその振動

我々は、こうした手法を用いて銅(I)ジメチルフェナントロリン錯体の光誘起構造変化についての研究を行ってきた(図1)[1]。これは、基底状態で D_{2d} 構造であった銅錯体が、MLCT 励起により D_2 構造へ変化する過程を捉えたもので、我々の研究によりはじめてその時定数(~ 0.7 ps)が特定された。詳細は最近発表した総説を参照されたい[2]。

最近の研究成果:

現在、金(I)錯体の会合体を対象とした研究を進めている。よく知られているように、金(I)錯体の光化学は金原子間相互作用と深く関わっている。最も基本的なジシアノ金(I)錯体はこの金原子間相互作用により溶液中で会合体を形成し、これが発光する。しかし、励起状態で生じる金原子間の結合の観測を行った例は無かった。我々は、この会合体の3量体を選択励起してフェムト秒の過渡吸収変化を計測した[3]。その結果、金原子間結合の伸縮振動に相当する過渡吸収の振動を観測することが出来た。また、この結合生

成に伴い、吸収信号が大きく増大することが観測された(図2)。我々は、量子化学計算との比較からこれを曲がった会合体が結合生成に伴いまっすぐに並ぶ構造変化の過程に帰属した。濃度と励起光を変えて2量体の変化をとっ

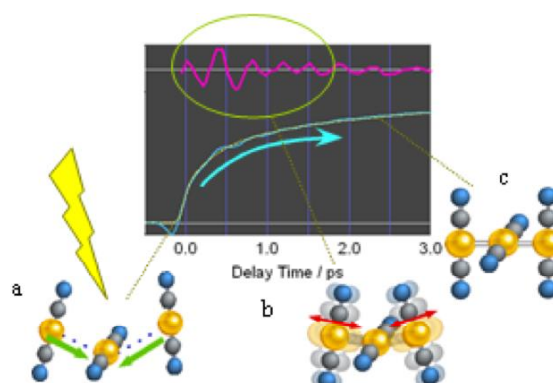


図2 ジシアノ金3量体の過渡吸収のビート信号と構造変化に伴う信号強度の増加

たところ、3量体で見られたような吸収の増大は観測されなかった[4]。このことも我々の提案する帰属を支持する。最近、この系に対して足立らによるピコ秒の時間分解 X 線の実験結果が Nature 誌に報告され、関連する過程について議論されている[5]。

文献:

- [1] (a) M. Iwamura, S. Takeuchi, T. Tahara, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5248; (b) M. Iwamura, H. Watanabe, K. Ishii, S. Takeuchi, T. Tahara, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 7728; (c) M. Iwamura, S. Takeuchi, T. Tahara, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 4143; (d) L. Hua, M. Iwamura, S. Takeuchi, T. Tahara, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 2067.
- [2] M. Iwamura, S. Takeuchi, T. Tahara, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 782.
- [3] M. Iwamura, K. Nozaki, S. Takeuchi, T. Tahara, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 538.
- [4] M. Iwamura, R. Wakabayashi, J. Maeba, K. Nozaki, S. Takeuchi, T. Tahara, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 5103.
- [5] K. H. Kim, J. G. Kim, S. Nozawa, T. Sato, K. Y. Oang, T. W. Kim, H. Ki, J. Jo, S. Park, C. Song, T. Sato, K. Ogawa, T. Togashi, K. Tono, M. Yabashi, T. Ishikawa, J. Kim, R. Ryoo, J. Kim, H. Ihee, S.-i. Adachi, *Nature* **2015**, *518*, 385.

高効率な二酸化炭素還元をめざした 光触媒系の開発

東京工科大学工学部応用化学科・講師 森本 樹



研究概要:

炭素資源の枯渇やエネルギー問題等の重大な問題を解決するために、光エネルギーを用いて、二酸化炭素(CO₂)を有用な炭素化合物に変換する光触媒が注目を集めている。これまでに、高効率なCO₂還元光触媒系の構築を目指して、レニウム錯体を光増感剤や光触媒とする光触媒系について研究を行ってきた。

レニウム錯体は室温溶液中で発光性を示すことが従来から知られていたが、レニウムに配位した芳香環を含む配位子の間の相互作用を調節することで、その発光性をコントロールできることを明らかにした[1]。また、この配位子間相互作用が強く発現するリング状レニウム多核錯体は、非常に長い励起寿命、高い発光量子収率、多電子蓄積能等を示すため、光増感剤としての利用が期待される。実際に、5 μs を超える発光寿命を示す多核錯体を光増感剤とした光触媒系では、これまで報告されている中で最も高い反応量子収率で、CO₂を一酸化炭素に変換することに成功している(図1)[2]。

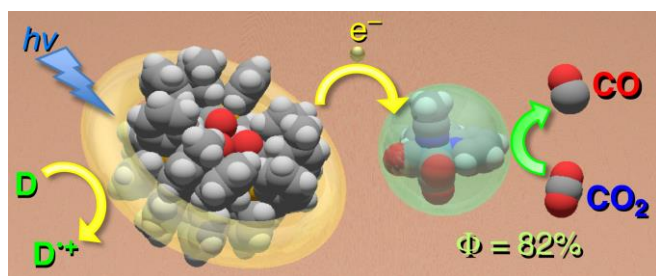


図1 配位子間相互作用が強固なリング状レニウム錯体を光増感剤とする二酸化炭素還元光触媒系の模式図

最近の研究成果:

レニウム錯体はCO₂還元的光触媒・触媒としてこれまでに広く利用されてきており、この反応にはジメチルホルムアミド-トリエタノールアミン(TEOA)の混合溶媒が従来からよく用いられてきた[3]。この溶媒系において、置換活性なレニウムトリカルボニル錯体が熱的にCO₂と溶媒中のTEOAを一分子ずつ捕捉することを初めて見出した[4]。レニウム錯

体にCO₂が挿入する段階の平衡が生成物側に大きく偏っているため、空気中からもCO₂分子を捕捉できることもわかった。さらに、このCO₂を取り込んだ錯体は、レニウム錯体を用いる一般的なCO₂還元光触媒の反応条件において、主要な中間体として生成していることも明らかにした。

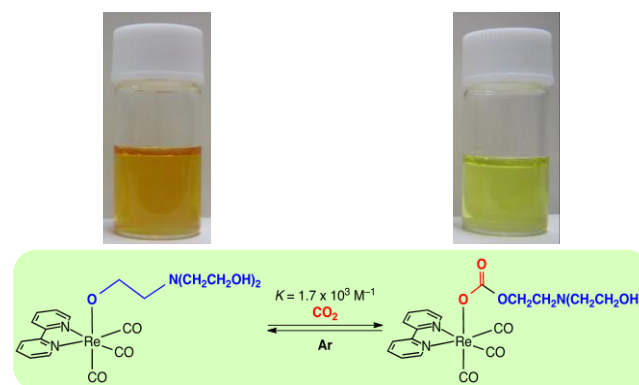


図2 トリエタノールアミン共存下におけるレニウムトリカルボニル錯体の二酸化炭素分子の捕捉

レニウム錯体が光触媒能に加えてCO₂捕捉能を有することで、低濃度CO₂ガスをも効率よく処理できる光触媒系の構築が可能と考えられることから、CO₂捕捉能を利用した新たな光触媒を現在開発している。

文献:

- [1] T. Morimoto, M. Ito, K. Koike, T. Kojima, T. Ozeki, O. Ishitani, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 3292.
- [2] T. Morimoto, C. Nishiura, M. Tanaka, J. Rohacova, Y. Nakagawa, Y. Funada, K. Koike, Y. Yamamoto, S. Shishido, T. Kojima, T. Saeki, T. Ozeki, O. Ishitani, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13266.
- [3] 森本樹, 二酸化炭素還元の高効率化を目指した光触媒反応系の設計戦略, *ケミカルエンジニアリング*, **2015**, *60*, 44.
- [4] T. Morimoto, T. Nakajima, S. Sawa, R. Nakanishi, D. Imori, O. Ishitani, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16825.

複合光ニュース

■大阪市立大学大学院理学研究科物質分子系専攻の伊藤亮孝氏が4月に高知工科大学環境理工学群／大学院工学研究科・講師に昇任されました。



■東京工業大学大学院理工学研究科化学専攻の倉持悠輔氏が4月に東京理科大学理学部第二部化学科・助教に昇任されました。



■奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科の湯浅順平氏が4月に東京理科大学理学部第一部 応用化学科・講師に昇任されました。



■名古屋工業大学大学院工学研究科社会工学専攻の塩塚理仁氏が4月に名古屋工業大学大学院工学研究科生命・応用化学専攻・准教授に昇任されました。



■Third International Symposium on the Photo-functional Chemistry of Complex Systems (ISPCCS2015)

(第3回 複合系の光機能化学国際会議) 開催報告

本国際シンポジウムは、環太平洋国際化学会議 (PACIFICHEM) に合わせて 5 年ごとに開催され、今回で 3 回目となります。今回は金属錯体ならびに超分子系をベースとする発光材料・センサーなどのマテリアル研究、光治療・バイオイメージングなどの生体関連分野への応用に加え、近年活発となっている人工光合成研究の成果を反映して光触媒反応の研究も多く発表されました。短い時間でしたが、井上晴夫先生(首都大東京)の基調講演から 29 件の招待講演、3 件の口頭発表(selected)、9 件のポスター発表が行われ、濃密な議論を行うことができました。

(世話人代表 北里大学 石田 斉)

概要

会期: 2015 年 12 月 12 日(土)~14 日(月)

会場: Makena Beach Resort, Maui, Hawaii, U.S.A.

主催: 複合系の光機能研究会

共催: 日本化学会フロンティア生命化学研究会・文部科学省研究費補助金新学術領域「人工光合成による太陽エネルギーの物質変換: 実用化に向けての異分野融合」

基調講演: Haruo Inoue (Tokyo Metropolitan University, Japan)

招待講演 (28 件):

Kazunari Domen (The University of Tokyo, Japan), Shigeyuki Masaoka (Institute for Molecular Science, Japan), Kosei Yamauchi (Kyushu University, Japan), Michihiro Nishikawa (Seikei University, Japan), Max Massi (Curtin University, Australia), Akio Ojida (Kyushu University, Japan), Yun Chi (National Tsing Hua University, Taiwan), Yuichi Shimazaki (Ibaraki University, Japan), Manabu Sugimoto (Kumamoto University, Japan), Hitoshi Tamiaki (Ritsumeikan University, Japan), Tatsuki Morimoto (Tokyo University of Technology, Japan), Hiroyuki Takeda (Toyota Institute of Technology, Japan), Shunsuke Sato (Toyota Central R&D Labs., Japan), Evan G. Moore (University of Queensland, Australia), Munetaka Iwamura (University of Toyama, Japan), Tomohiro Seki (Hokkaido University, Japan), Takafumi Enomoto (Institute for Molecular Science, Japan), Alexander Schiller (Friedrich Schiller University Jena, Germany), Toshitada Yoshihara (Gunma University, Japan), Zhong-Ning Chen (Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, China), Junpei Yuasa (Nara Institute of Science and Technology, Japan), Toshiaki Tsukuda (University of Yamanashi, Japan), Wenfang Sun (North Dakota State University, USA), Takayuki Nakanishi

(Hokkaido University, Japan), Feng-Rong Dai (Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, China), Akitaka Ito (Osaka City University, Japan), Eri Sakuda (Nagasaki University, Japan), Jianzhang Zhao (Dalian University of Technology, China)

口頭発表(3件)、ポスター発表(9件)

Opening Remarks: Hitoshi Ishida (Kitasato University, Japan)

Closing Remarks: Peter C. Ford (Univ. California, Santa Barbara, USA)

実行委員

Hitoshi Ishida (Kitasato University, Japan), Kazuyuki Ishii (The University of Tokyo, Japan), Peter C. Ford (Univ. of California, Santa Barbara, USA), Garry S. Hanan (Univ. Montreal, Canada), Zhong-Ning Chen (Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, China)



ISPPCS2015の集合写真

■第28回配位化合物の光化学討論会

会期:2016年8月8日(月)~10日(水)

会場:京都工芸繊維大学松ヶ崎キャンパス 60周年記念館
(〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎)

発表申込締切:6月17日(金)

事前参加登録申込締切:6月17日(金)

予稿原稿締切:7月1日(金)[必着]

事前振込み締切:7月1日(金)

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)に関する基礎及び応用研究

発表形式:A:口頭発表(25分), B:口頭発表(18分), C:ポスター発表, D:招待講演(口頭発表 Aは学部学生に容易に理解できる5分程度の序論含む)

発表申込方法:下記WEBサイトより1)氏名(ふりがな), 2)所属, 3)連絡先(所属住所, 電話番号, E-mail), 4)発表者の一般・学生の別, 5)発表タイトル, 6)希望する発表形式(A~C), 7)各賞審査希望の有無, を明記してご登録ください。

参加登録費:一般5,000円(6,000円), 学生3,000円(4,000円), 要旨集代を含む。()内は7月2日(土)以降の金額。

懇親会:8月9日(火) 京都工芸繊維大学60周年記念館
参加登録・懇親会予約申込方法:下記WEBサイトより1)氏名(ふりがな), 2)所属, 3)連絡先(所属住所, 電話番号, E-mail), 4)一般・学生の別, 5)発表申込の有無, を明記して6月17日(金)までにご登録ください。また、郵便振替口座「第28回配位化合物の光化学討論会実行委員会」(郵便局から振込まれる場合, 口座番号:00940-0-174183。他行等から振込まれる場合, 店名:〇九九店(099), 預金種目:当座, 口座番号:0174183)へ7月1日(金)までにご送金ください。

問合せ先:〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎御所海道町
京都工芸繊維大学材料化学系 池田憲昭(世話人) Tel / FAX 075-724-7832

E-mail: haiiko28@kit.ac.jp

HP: <http://haii-hikari.net/haiiko28/index.html>

■錯体化学会第66回討論会企画シンポジウム

“Inorganic Molecular/Supramolecular Systems for Future Photofunctional Materials”

会期:2016年9月10日(土)

会場:福岡大学 七隈キャンパス

開催責任者:伊藤亮孝(高知工科大院工)、作田絵里(長崎大院工)、湯浅順平(東理大理)

発行:複合系の光機能研究会 第7期 代表 長谷川靖哉

編集担当:長谷川靖哉、中西貴之、佐藤俊介、関 朋宏

執筆依頼担当:岩村宗高、山内幸正、湯浅順平、小林厚志、竹田浩之、中村一希、作田絵里、由井樹人

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