

複合系の光機能研究会

複合系の光機能研究会 ニュースレター

複合系って、何？

民秋 均(立命館大学大学院生命科学研究科・教授)



配位化合物の光化学討論会に参加していたメンバーから、本討論会の応援をしながら討論会以外でも集えて、この分野の学術も深めつつ(飲みながら)話し合える機会が欲しいということに、20世紀末からなっていく。本討論会には当時新参者だった私にも

お声掛け頂き、第 13 回の奈良から第 15 回の箱根での討論会中(あるいは前後)に、話し合いをもった。そしてなるべく広い分野にしようということで、「複合系」に関する光機能を研究する会にしようということになった。メインはやはり配位化合物であり金属錯体であるが、それ以外の超分子や分子錯体や生体系でも何でもありでいこうという目論みであった。

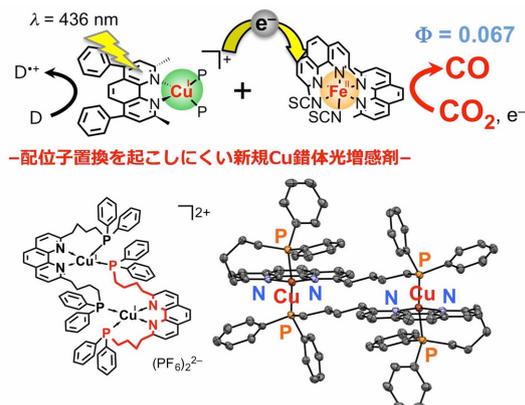
私は有機光化学から研究の世界に入り、生物有機化学や光生物学へとシフトしていったので、錯体化学とは一線を画しているが、皆さんから優しく迎え入れて頂いている。学問には芯(コア)となるべきものが必要であるが、その周辺の関連分野も柔軟に取り入れていかないと活発にはなっていない。異分野を巻き込むムーブメントを起こすことが、世代交代を迎えたこの研究会にも必要になってきている。非錯体の「複合系」の光機能に関わる研究者の参加が大いに望まれる。

将来的には、複合系の光化学討論会になっているかも?! それもまたよろしである。

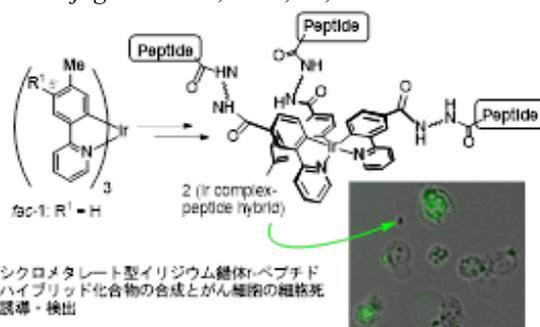
いずれの討論会も切磋琢磨する場であるが、「この」討論会に行くとか何か面白い話が聞けるので楽しみだということにもなってほしい。コアから距離を置く元会長の戯言であるので、大先輩のご叱責は甘受したい。

複合光ギャラリー

■東京工業大学・竹田浩之と石谷治らは、新規 Cu(I)錯体を光増感剤、Fe(II)錯体を触媒として用いることで、貴金属フリーな高効率 CO₂還元光触媒反応系の構築に成功しました。H. Takeda, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138, 4354.



■東京理大薬・久松、青木らは、シクロメタレート型イリジウム錯体1の位置選択的置換反応を利用して塩基性ペプチドを導入した2を合成しました。2ががん細胞(Jurkat)の細胞死を誘導し、死細胞を発光検出することを見出しました。細胞死メカニズムの解析やがん診断・治療への応用が期待されます。Y. Hisamatsu, et al., *Bioconjugate Chem.*, **2015**, 26, 857.



配位結合を補助力とする π 電子系化合物の会合形成とその光化学

東京理科大学 理学部第一部 応用化学科・講師 湯浅順平



研究概要:

カルバゾールやアントラセンなどの π 電子系化合物は、集積することで分子単独ではみられない特異な光物性を示すようになる。例えば、2分子のカルバゾールがねじれた状態で近接し、キラルな会合状態を誘起すると、強い円二色性や励起子カップリングに由来する発光が観測されることが知られている。しかしながら、このような π 電子系化合物の会合形成は常に自発的に起こるわけではなく、特に希薄溶液においては容易に単量体へと分散してしまう。

我々は配位結合を補助力とすることで、低濃度条件においても π 電子系化合物を会合形成することのできる分子集積法の開発に取り組んできた[1]。本手法では π 電子系化合物に3重結合を介して2つのイミダゾール配位

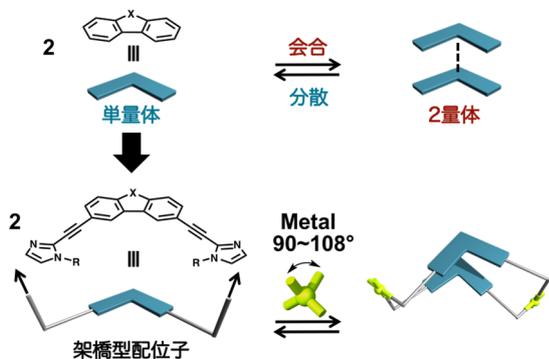


図1 メタルクリップ法による π 電子系化合物の会合形成

子を導入し架橋配位子化する。この補助配位子の効果により、2つ(以上)の π 電子系化合物が亜鉛イオンなどの金属イオンで架橋されることで自発的に会合体を形成する。我々はこの手法を「メタルクリップ法」と命名し、これまでに数マイクロモラー程度の低濃度条件においても π 電子系化合物が会合形成することを明らかにしている。今後は、より低濃度条件においても会合形成を誘起できる分子集積法の開発を目指して研究を続けていく。

最近の研究成果:

カルバゾールに2つのイミダゾール配位子と1つのジケトン部位を有する新規架橋型配位子(LH)を合成した[2]。この架橋型配位子、LHは亜鉛イオンと相互作用し、亜鉛イオン濃度に応答して段階的に錯体を形成する。最終的には4つの架橋型配位子と6つの亜鉛イオンが集めた集積錯体を形成する(図2)。この錯形成に伴い2つのカルバゾール環が近接するため、この架橋型配位子は亜鉛イオン存在下においてカルバゾールの励起子カップリングに由来するブロードな発光を長波長領域に与える。集積錯体の形成はESI massにより確認しており、今後はこの架橋型配位子を用いた異種金属錯体の形成とその光化学について研究を進める。

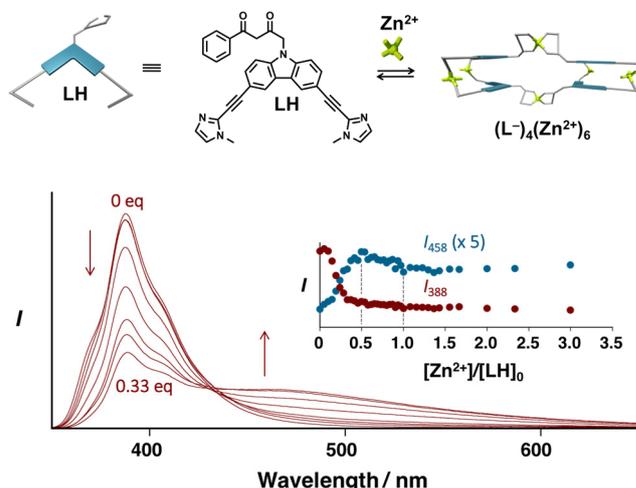


図2 架橋型配位子と亜鉛イオンとの錯形成に伴う発光スペクトルの変化

文献:

- [1] N. Inukai, T. Kawai, J. Yuasa, *Chem.–Eur. J.*, **2014**, 20, 15159.
- [2] Y. Imai, T. Kawai, J. Yuasa, *Chem. Commun.*, **2015**, 51, 10103.

時間分解赤外分光法を用いた遷移金属錯体 における光物理、光化学過程の研究

JST さきがけ、東京工業大学理学院・流動研究員 恩田健



研究概要:

我々はこれまで、様々な光機能性物質を実時間その場観測する技術を開発し、その動的過程を明らかにする研究を行ってきた。主な研究テーマとしては、次の3つがあげられる(図1)。(1)各種非線形分光法を用いた不均一触媒における表面反応過程の研究[1]、(2)多様な超高速分析手段を用いた分子性導体における光誘起相転移過程の研究[2]、(3)時間分解赤外分光法(TR-IR)を用いた配位化合物における光物理、光化学過程の研究[3]。

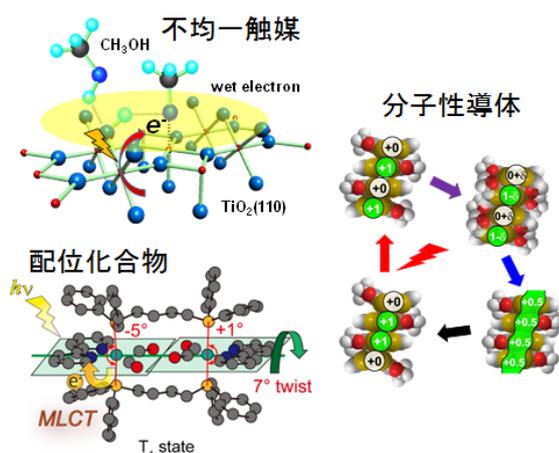


図1 光機能性物質の動的過程

特に最近では、大きな可能性を持ちながらその応用の限られていた TR-IR を、より実用的な系の動的過程の解明に活用すべく、新しい高性能な装置の開発とその光エネルギー変換系研究などへの応用を行っている。これまでに、CO など赤外吸収の強い官能基をもつ物質に限られていた測定対象を、一般的なジイミン錯体にまで拡張し、その解析手段を確立した[3a]。さらに、これまで電荷分布など電子状態変化を中心に行われてきた金属錯体の光物理、光化学過程の議論を、TR-IR から得られた構造変化の観点から行い、その光機能との関係性を明らかにすることにも成功した[3b,d]。

最近の研究成果:

TR-IR は、可視紫外光のように電子状態間の光学遷移の選択則に依存しないため、これまで観測されてこなかった励起状態を直接観測できる可能性を秘めている。我々は、プロトタイプ的な[Ru(bpy)₃]²⁺において、指紋領域(1000–1700 cm⁻¹)にある数多くの振動バンドの時間変化を丁寧に測定することにより、1600 cm⁻¹のバンドのみ他とは異なる振る舞いを示すことを見いだした[3a]。さらにその振る舞いを、励起波長、溶媒などの条件を変えながら測定することにより(図2)、これまで分光学的に観測されたことの無かった中心金属励起状態(³MC)に帰属できることを明らかにした[3c]。同様の手段を用いれば、反応性の状態や電子移動過程など、これまで直接観測できなかった多くの光励起過程が観測できるようになることが期待できる。

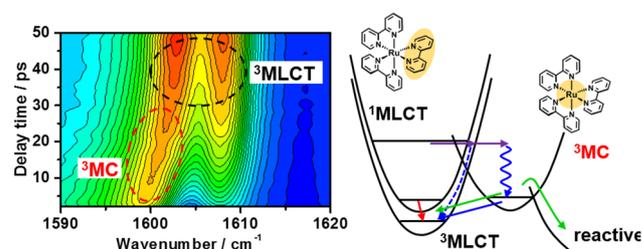


図2 [Ru(bpy)₃]²⁺における中心金属励起状態(³MC)の直接観測 [3c]

文献:

- [1] (a) 恩田健, *分光研究*, **2013**, 62, 213; (b) J. Zhao, et al. *Chem. Rev.*, **2006**, 106, 4402.
 [2] (a) 恩田健 他, *日本物理学会誌*, **2014**, 69, 531; (b) K. Onda, et al. *Acc. Chem. Res.*, **2014**, 47, 3494.
 [3] (a) T. Mukuta, et al. *Inorg. Chem.*, **2014**, 53, 2481; (b) S. Tanaka, et al. *J. Photochem. Photobio. A: Chem.*, **2015**, 313, 87; (c) T. Mukuta, et al. *ChemSelect*, **2016**, 1, 2802; (d) S. Tanaka, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2016**, 662, 120.

発光性メカノクロミズムを示す 銀(I)錯体の研究

山梨大学大学院教育学研究科・准教授 佃俊明



研究概要:

近年、すりつぶしなどの物理的刺激により、発光色が変化する発光性メカノクロミズム錯体の報告が相次いでいる。特に、分子間及び金属間相互作用の変化を利用した、金(I)及び白金(II)錯体が多く報告されている。一方で、我々は分子間相互作用がほとんどないにも関わらず、発光性メカノクロミズムを示す金属錯体を報告してきた[1][2]。中でも、フェニレン架橋を有するジホスフィン dppbz (1,2-bis(diphenylphosphino)benzene) が配位した銀(I)錯体 $[Ag(dppbz)(dppaS_2)]$ は、青色発光を示す結晶をすりつぶすことにより、緑色の発光を示す固体が得られ、さらには加熱により元の状態に戻る可逆性のクロミズム挙動を示す(図1) [1]。そのメカニズムについて詳細はいまだに分かっていないが、この dppbz を用いた銀(I)錯体が共存配位子の種類に関わらず、クロミズム挙動を示すと分かってきた。

そこで、当研究室では、これらのメカニズムを解明すべく、共役系による架橋を有するジホスフィンを用いた銀(I)錯体の合成を行い、結晶構造とそのクロミズム挙動から、クロミズム挙動のメカニズムを明らかにし、併せて、その発光色のコントロールを目指して研究を行っている。

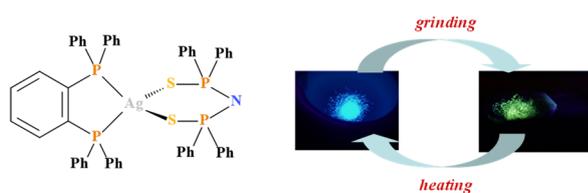


図1 $[Ag(dppbz)(dppaS_2)]$ の発光性メカノクロミズム

最近の研究成果:

ハロゲン架橋二核錯体 $[Ag(\mu-X)(dppbz)]_2$ では、結晶時の環境により、いくつかの結晶形を生じる。 $[Ag(\mu-Cl)(dppbz)]_2$ においては、結晶溶媒分子を含み 470 nm 付近に発光極大を持つ青色発光固体と、結晶溶媒を含まない、510 nm 付近に発光極大を持つ緑色発光固体が得られる。前者はメカノクロミズムを示すが、後者は示さない。また、この青色発光固体は $[Ag(dppbz)(dppaS_2)]$ と異なり、フェニレン環同士の距離が非常に大きく ($\sim 7 \text{ \AA}$)、分子間に目立った相互作用が存在しないことから、このクロミズム機構

が分子間相互作用の変化に伴うものではないことが明らかとなった。緑色発光固体の構造と比較したところ、配位面とフェニレン環の二面角が大きいほど、発光波長が短波長となる傾向が見られた。これより、すりつぶしの物理的圧力による二面角の変化が、発光色の変化となって表れていると予想される。今後、固体 NMR の利用や軌道計算などにより、これらは明らかにされるものと考えている。

$[Ag(\mu-X)(dppbz)]_2$ のメカノクロミズム挙動は、結晶溶媒分子を含んでいるため、少し複雑である。すりつぶした固体は、発光極大波長 540nm 付近の緑色発光固体となるが、加熱した場合、発光極大波長は 500nm 付近となり、完全には元の色には戻らない。これは一連の過程で結晶溶媒が失われることから、結晶溶媒を含まない結晶相が新たに生じていることを示唆している。この結晶溶媒を含まない結晶相は dppbz の Ph 部位に $t\text{-Bu}$ 基を導入した $[Ag(\mu-X)(t\text{-Bu}_3\text{-dppbz})]_2$ において得られ、可逆性のメカノクロミズムを示すことが分かった。粉末 X 線回折と熱分析の結果も併せると全体のクロミズム機構は図2のようになると考えられる。

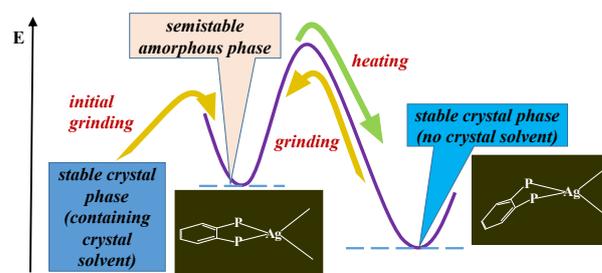


図2 溶媒分子を含む結晶のメカノクロミズム予想機構

他にも、フェニルチオラト架橋二核錯体 $[Ag(\mu-R-PhS)(dppbz)]_2$ については、フェニルチオラトの向きによる結晶多形が生じるため、クロミズム以外にも興味を持たれている。また、dppbz のフェニレン共役系を pyrazine や quinoxaline に変えた、発光色が異なるメカノクロミズム系の構築も進められている。

文献:

- [1] T. Tsukuda, M. Kawase, A. Dairiki, K. Matsumoto, T. Tsubomura, *Chem. Comm.*, **2010**, 46, 1905-1907.
- [2] N. Kitani, N. Kuwamura, T. Tsukuda, N. Yoshinari, T. Konno, *Chem. Comm.*, **2014**, 50, 13529-13532.

複合光ニュース

■第28回配位化合物の光化学討論会報告

平成28年8月8日(月)～10日(水)の日程で京都工芸繊維大学松ヶ崎キャンパスにおいて開催された。

特別講演2件、口頭発表30件、ポスター発表57件で、参加者は登録者数156名と活発な討論会となった。今年は合宿ではなく大学キャンパスで行われた。金属錯体の構造と励起状態ダイナミクスをはじめ基礎から応用まで多様な報告がなされた。また優秀講演賞、学生講演賞、ポスター賞、さらには Royal Society of Chemistry のご好意で Journal Materials Chemistry A (JMC A) 講演賞、JMC A ポスター賞も授与できることになった。これらの賞の審査は、一般参加者全員による投票で行われた。

口頭発表は、A講演(発表20分質疑5分)12件、B講演(発表13分質疑5分)14件の発表があった。1日目の午後はほぼ講演賞応募分が配置され、審査が集中的に行われた。口頭発表件数が例年より若干多めで、通勤型の学会開催としては異例の朝の8時30分からの開催であった。ポスター発表(2日目)は直前に1件あたり2分のショートプレビュー(例年恒例)をおこない、昼食後に本発表をおこなった。

優秀講演賞および JMC A 講演賞は、木下卓巳氏(東大先端研)「Ru(II)錯体のスピン反転遷移を利用する広帯域光増感とその高性能化」に、学生講演賞は、今井祐輝氏(東理大総合化学)「カルバゾール-Eu(III)錯体の紫外可視発光制御」に授与された。一方、ポスター発表賞には以下の3件が選ばれた。田中進氏(京工織大院工芸)「有機ヒ素含有白金錯体からなる無孔性結晶を用いた分子形状センシング」、杉本賢志氏(富山大院理工)「配位子混合型銀(I)発光性配位高分子 $[Ag_2I_2(PPH_3)_2(L)_x(L')_{(1-x)}]$ の合成と $[Ag_2I_2(PPH_3)_2(L)]$ 発光性結晶の表面修飾(L, L': 4,4'-ビピリジン, 4,4'-ビペリジン)」、中川淳史氏(北大院総化)「アールホウ素-ルテニウム(II)錯体の光化学物性に対する補助配位子効果」の3件が選出され、杉本賢志氏には JMC A ポスター賞も与えられた。受賞者には複合系の光機能研究会の副会長の柘植清志先生(富山大)から賞状と副賞として、図書カードが贈られた。

2件の特別講演は、高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所の足立伸一先生による「光励起後の過渡的な分子構造をどこまで精密に決定できるか～時間分解 X 線吸収分光・散乱法による励起分子構造解析の現状と将来～」と富山大学・理工学研究部の野崎浩一先生による「金属錯体のリン光と遅延蛍光のメカニズム」というタイトルで講演を頂いた。2日目の夜は同会場2階で懇親会が開かれた。企業関係者や学生を含め参加率が高く、これだ

けでもと参加された先生方も数名おられ、京都ならではの料理とお酒もあいまって盛況であった。

他の詳細プログラムについては学会ホームページ (<http://haii-hikari.net/haiiko28/index.html>) を参照頂きたい。要旨集はまだ残部があるので希望者は世話人にご連絡くだされば実費でお分けいたします。

来年は宮崎大学の白上努先生のお世話で、8月5日(土)～7日(月)の日程で、合宿形式で青島海岸周辺の ANA ホリデイ・イン リゾート宮崎に宿泊し、講演会場は宮崎大学で開催予定となっている。

(世話人: 京都工織大 池田憲昭)



集合写真

■複合光・夏の学校開催報告

第28回配位化合物の光化学討論会終了後、第12回夏の学校を関西セミナーハウスで開催致しました。今年度は15研究室から博士課程学生8名、修士課程学生24名の計32名(男子26名、女子6名)が参加致しました。テキスト作成および当日の講義を行っていただく講師の先生には、正岡重行先生(分子科学研究所)と阿部竜先生(京都大学)にお願いし、電気触媒反応、半導体光触媒について講義していただきました。講義は非常に盛況で、講義での積極的な質問のみならず、休憩時間まで活発な議論が行われ、非常に有意義な夏の学校となりました。

(若手の会 代表: 北海道大学 澤口 加奈)



一日目を終えた様子

■錯体化学会第66回討論会 企画シンポジウム開催報告

ロシアを含む国内外の研究者5名にご講演いただき、”Inorganic molecular/supramolecular systems for future photofunctional materials”と題したシンポジウムを開催しました。シンポジウム開始時より100名を超える聴衆の参加があり、様々な金属種を利用した金属錯体や有機-無機複合体の合成や構造、その光化学物性から応用に至るまで、バラエティに富んだ講演の数々に終始魅了され、盛会裏に終えることができました。なお本シンポジウムでは長谷川靖哉会長よりClosing Remarksをいただくとともに、研究会に所属する若手の先生方5名に座長としてご協力いただきました。

(世話人:高知工大院工 伊藤亮孝)

概要

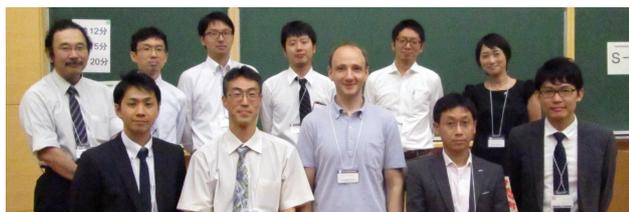
日時:平成28年9月10日(土)16:50から19:30
会場:福岡大学 七隈キャンパス 討論会 S2 会場
開催責任者:伊藤亮孝(高知工大院工)、作田絵里(長崎大院工)、湯浅順平(東理大理)

<プログラム(講演者敬称略)>

Opening Remarks: Akitaka Ito (Kochi Univ. Tech.)

- 1) "Photon Upconversion in Chromophore Arrays Preorganized by Coordination Chemistry" Nobuhiro Yanai (Kyushu Univ.)
- 2) "Lanthanide Coordination Clusters with Photo-functional Properties" Takayuki Nakanishi (Hokkaido Univ.)
- 3) "Rational design of bis-cyclometalated Ir(III) complexes toward effective photosensitizers" Shinya Takizawa (Univ. Tokyo)
- 4) "Hexamolybdenum and hexarhenium cluster luminophores: On the way from synthesis to applications" Konstantin A. Brylev (Siberian Br. Russ. Acad. Sci., Russia)
- 5) "Dynamic Supramolecular Architecture via Asymmetric Coordination Chemistry" Hiroyuki Miyake (Osaka City Univ.)

Closing Remarks: Yasuchika Hasegawa (Hokkaido Univ.)



講演者および座長の先生方と長谷川会長の集合写真

今後の予定

日本化学会第97春季年会(2017)特別企画

“光機能性ソフトクリスタルの新科学”

日時:2017年3月19日(日)9:30から12:10

会場:慶応義塾大学(日吉キャンパス)

講演者:加藤昌子(北大院理)・高見澤聡(横浜市大理)・大越慎一(東大院理)・龔 劍萍(北大院理)・植草秀裕(東工大院理工)

世話人:長谷川美貴(青山学院大理工)・池村賢一郎(浜松ホトニクス)

日本化学会第97春季年会(2017)特別企画

“最新の発光測定技術が支える発光性材料開発の最前線”

日時:2017年3月19日(日)13:30から16:30

会場:慶応義塾大学(日吉キャンパス)

世話人:石田 斉(北里大学)

近年のEL材料、発光性プローブの進歩は目覚ましく、このような開発研究では発光スペクトル・発光量子収率・発光寿命など基本的な光物性が材料(分子)設計上、重要である。しかし、自動化された装置類の普及により測定原理を十分理解せず、誤ったスペクトルや数値が報告される事例が増加している。このような事態に警鐘を鳴らすべく、最近、発光測定ガイドラインがIUPAC Technical Reportとして報告された(Pure Appl. Chem., 2016, 88, 701)。本企画では、同ガイドライン執筆者と光化学分野で活躍される先生方に、最新の発光測定技術と正しい結果を得るための技術的なポイントをご紹介いただくとともに、それらによって評価された発光性材料開発の研究の最前線をお話しいただく。

Program

Chairperson: Ken Sakai

13:30-13:55 Opening remark: background of the IUPAC project for publishing the guidelines for luminescence measurements (Kitasato University)

Hitoshi Ishida

Chairperson: Koichi Nozaki

13:55-14:30 Avoiding common pitfalls in luminescence spectroscopy (Durham University, UK)

Andrew Beeby

Chairperson: Miki Hasegawa

14:30-15:05 Designing and testing an integration sphere for the measurement of absolute quantum yield (Swiss Federal Institute of Technology Lausanne (EPFL), Switerland & Haimen Institute of Science and Technology, Honk Kong Baptist University, P.R. China) Jean-Claude Bunzli

Chairperson: Kengo Suzuki

15:05-15:30 Absolute emission quantum yield of singlet molecular oxygen in solution determined using an integrating sphere instrument (Gunma University) Seiji Tobita

Chairperson: Masako Kato

15:30-15:55 Fluorescence quantum yield measurements in highly purified organic crystals (Nihon University) Ryuzi Katoh

Chairperson: Kazuyuki Ishii

15:55-16:20 Estimation of the emission quantum yield for luminescent lanthanide materials (Hokkaido University) Yasuchika Hasegawa

16:20-16:30 Closing remark (Kyushu University) Ken Sakai

詳細は HP で随時お知らせ致しますのでご覧ください。