複合系の光機能研究会ニュースレダー

複合系の光機能研究会、若手世代が引き継ぐもの

加藤 昌子(北海道大学大学院理学研究院・教授)



本研究会が主催している「配位化合物の光化学討論会」が来年の夏、30周年を迎えるということで、長谷川会長を中心に記念行事の準備が始まっているようです。その区切りを迎えることを思えば感慨深く、柄にもなく昔のことが懐かしく思い

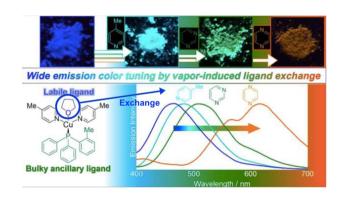
出されます。20周年記念誌を書棚から出して眺めてみると、2007年8月8日に、なんと、長谷川会長が末延先生とともに事務局としてお世話していただいたのですね。20周年に続き30周年も(来年北海道で)お世話になることになり、長谷川先生には感謝するばかりです。複合系の光機能研究会が討論会を正式に主催するようになったのも20

周年の頃からだったと思います。国際会議(ISPPCC2009) が札幌で行われた2009年は国内討論会がなかったので、 今年の2017年討論会は29回で、来年2018年が第30 回となるわけです。

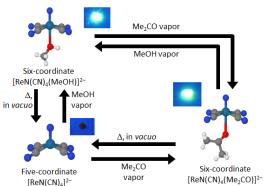
複合系の光機能研究会もこの10年でさらに成長しました。現在の会員数が200名に迫る勢いで頼もしい限りです。研究会の良いところは若手がのびのびと活動でき、年齢の分け隔てなく自由に議論ができることです。その伝統はこれからも受け継がれていくべき宝物です。そのためにできることをこれからもアシストしていきたいと思います。仲良しクラブではなく、分野横断的な領域として、いろいろなバックグラウンドを持つ研究者が「複合系の光機能」のキーワードで集まり、ディスカッションできる魅力的な研究会であり続けることを期待します。

複合光ギャラリー

■北海道大学・加藤昌子らは、THF が配位した銅(I)錯体を固体状態で有機物の蒸気に晒すことによって配位子交換させ、発光色を制御することに成功しました(Vapochromism)。T. Hasegawa et al., *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 4928.



■大阪大学・吉村崇らは、5 配位および 6 配位構造いずれも安定なレニウム(V)のニトリド錯体について、発光の強さが配位数の違いで大きく変化すること、第6番目の配位子の種類によって発光の起源が変わることを見出しています。T. Yoshimura, et al., *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*, 12065 等



光電荷分離の原理解明およびエネルギー・生物科学 への展開に関する研究

京都大学大学院工学研究科·教授 今堀 博



研究概要:

光電荷分離では分子が光を吸収し生成した励起状態において、電子供与体(D、ドナー)から電子受容体(A、アクセプター)へ電子が移動し、D ラジカルカチオンと A ラジカルアニオンからなる電荷分離状態を生成する。前者は強い酸化力を、後者は強い還元力を有するため、物質変換に用いれば人工光合成、電気エネルギー変換に用いれば太陽電池となる。従って、光電荷分離は太陽エネルギー変換において重要な過程であると言える。

最近の研究成果:

(1)D-A 連結分子の合成と光物性

D であるポルフィリンと A であるフラーレンを堅固な1 次元状でかつ共役しない架橋で連結し、系統的に距離 を変化させることで光電荷分離に対する D-A 相互作用 の効果を検討した。従来見過ごされていたが、初期に生 成した一重項電荷分離状態は過渡吸収が極めて弱い 三重項励起錯体を経由して三重項電荷分離状態を生 成することを見出した。さらに最終的に生成する三重項 電荷分離状態収率は D-A 相互作用に強く依存し、最適 化が可能であることを初めて実証できた。本知見は人 工光合成、有機太陽電池を高効率化する上で極めて重 要な情報に成りうる[1]。また、カーボンナノチューブを土 台として、光機能性分子二量体を固定化する新規な化 学修飾法を確立できた。実際に特定の配向を有するピ レン二量体形成に成功し、二量体化に由来する電子移 動が二量体からカーボンナノチューブ励起状態に起こる ことを見出した[2]。

(2)有機太陽電池、人工光合成系への展開

酸化チタン電極へ強く吸着するトロポロン吸着基を開発し、ポルフィリンを色素とする色素増感太陽電池を作製した。その結果、太陽電池性能を低下させることなく、

耐久性を大幅に向上することに成功した[3]。また、ポルフィリンを光増感剤、ルテニウム錯体を水酸化触媒とする連結分子を合成した。酸化チタン電極上に集積化した光駆動水酸化デバイスを構築したところ、類似デバイス中で最高レベルの可視光応答性水酸化性能を達成できた[4]。

(3)生体系への展開

D-A 連結分子の光電荷分離状態はナノレベルで極めて大きな電場を生じる。そこで、D-A 連結分子の置換基及び分子構造を系統的に変化させ、細胞の膜電位制御を試みた。その結果、光電荷分離効率が高く、電荷分離寿命の長い D-A 連結分子を細胞膜に導入した場合、最も脱分極が効率よく生じることがわかった。さらにそのD-A 連結分子を用いて可視光照射下に神経細胞を発火できることも見出した。今後、新規な光遺伝子工学としての展開が期待できる[5]。

文献:

- [1] T. Higashino, T. Yamada, M. Yamamoto, A. Furube, N. V. Tkachenko, T. Miura, Y. Kobori, R. Jono, K. Yamashita, H. Imahori, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *128*, 639.
- [2] T. Umeyama, J. Baek, Y. Sato, K. Suenaga, F. Abou-Chahine, N. V. Tkachenko, H. Lemmetyinen, H. Imahori, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 7732.
- [3] T. Higashino, Y. Fujimori, K. Sugiura, Y. Tsuji, S. Ito, H. Imahori, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 9052.
- [4] M. Yamamoto, L. Wang, F. Li, T. Fukushima, K. Tanaka, L. Sun and H. Imahori, *Chem. Sci.* 2016, 7, 1430.
 [5] Y. Takano, T. Numata, K. Fujishima, K. Miyake, K. Nakao, W. D. Grove, R. Inoue, M. Kengaku, S. Sakaki, Y. Mori, T. Murakami, H. Imahori, *Chem. Sci.* 2016, 7, 3331.

金属錯体の光異性化反応を用いた光駆動型巨大ベシ クルの構築

防衛大学校応用化学科·助教 平原将也



研究概要:

三座配位子と非対称な二座配位子を有するルテニウムアクア錯体は可視光照射によって光異性化反応を示す(図1)。この光異性化反応は、アクア配位子と二座配位子の非配位原子との分子内水素結合によって反応の可逆性をコントロールできる[1,2]。一連の研究の中で、筆者らは光異性化反応による構造変化を用いて、より大きな分子集合体の形状を操ることをできるのではないかと考えた。

分子の構造変化を用いて巨大な分子集合体の形状を変化させようという試みは、以前から盛んにおこなわれている。最も多く用いられている分子はアゾベンゼンといった紫外光によって異性化する分子に限られる。実際にこのような分子を用いた応用を考える際、紫外光よりも人体を透過しうる近赤外光をもちいることが好ましい。そこで筆者らはルテニウム錯体をベシクルといった分子集合体に導入すれば赤色光を用いた分子集合体の構造変化を引き起こすことができるのではないかと考えた。

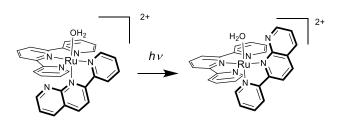
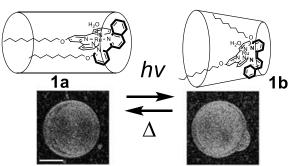


図1 ルテニウムアクア錯体の光異性化反応

最近の研究成果:

光異性化平衡を示すルテニウムアクア錯体の三座配位子および二座配位子双方に長鎖アルキル基を導入した錯体 la を合成した。錯体 la はアルキル鎖が同一方向を向いているため、シリンダー型の両親媒性分子とみなせる。一方、異性化により得られる錯体 lb は二つの二つのアルキル鎖が開き、円錐台型の両新媒性分子とみなせる。(図2)。両錯体は可視光照射により溶液中お

よびベシクル分散液双方において光異性化平衡を示すことが確認された。錯体 1a とリン脂質 DOPC の混合薄膜を水和させると、多重膜からなる巨大ベシクル(平均直径 $15~\mu m$)が得られた。このベシクルに対しハロゲンランプを照射すると図1のようにベシクルの形が歪み、その後ベシクルの端から小胞が出芽することが確認された[3]。この形態変化は、光源に赤色光($\lambda=635~nm$)を用いても同様に観測された。さらに、これらの光形態変化したベシクルを暗所下 50° C 程度で加熱すると、熱反応による逆方向の異性化によりベシクルの形状がもとに戻ることが判明した。これらの結果から、錯体含有ベシクルによる光駆動型のドラッグデリバリーへの展開が期待できる。



外部刺激よるベシクルの形状変化

図 2 (上) 錯体 1a および 1b 間の光異性化反応 (下)錯体 1a を含む巨大ベシクルの光形態変化

文献:

[1] H. Yamazaki, T. Hakamata, M. Komi, M. Yagi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8846-8849.

[2] M. Hirahara, H. Tomoya, A. B. League, M. Z. Ertem,
K. Takahashi, S. Nagai, K. Inaba, H. Yamazaki, K. Saito,
T. Yui, C. J. Cramer, M. Yagi, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2015, 2015, 3892-3903.

[3] M. Hirahara, A. Tsukamoto, H. Goto, S. Tada, M. Yagi,Y. Umemura, *Chem. Eur. J.* 2016, 22, 2590-2594

イリジウム錯体の光増感剤としての機能開拓

東京大学大学院総合文化研究科・助教 滝沢進也



研究概要:

室温での強い燐光とマイクロ秒オーダーの励起状態 寿命を示すイリジウム(Ir)錯体は、有機 EL の発光材料 として長年注目されてきた。しかし近年は、バイオイメー ジング、化学センサー、光増感剤など多分野に応用範 囲は拡がっている(図1)。高い安定性に加え、配位子 の適切な設計によって、用途に合わせた物性制御を行 い易いという特長も各分野へ波及している要因だと思わ れる。

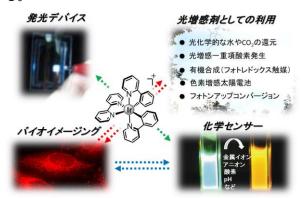


図1 Ir 錯体の異分野横断的な応用展開

我々は、カチオン性 Ir 錯体の光増感剤としての可能性に注目し、研究に取り組んできた。まず、図1に示したタイプの Ir 錯体が、一重項酸素発生における優れた光増感剤として機能することを世界で初めて見出した[1]。殺細胞効果をもつ一重項酸素を光化学的に発生させる方法は癌の光線力学療法として期待されており、我々の発表以降、関連研究が多数報告されている。また、錯体がカチオン性であることが、溶媒への溶解度・安定性・細胞への親和性の向上に寄与している点を強調しておきたい。実際に Ir 錯体が効率よく HeLa 細胞に取り込まれることが確認され、2光子励起で細胞死が起こることも新たに判明した[2]。既存の Ir 錯体の機能評価と並行して、可視光を効率的に吸収できるように設計した新規 Ir 錯体の開発や、その励起状態失活過程の解明を目指した研究も行っている[3]。

最近の研究成果:

クマリン6と呼ばれる有機色素を主配位子、2,2'-ビピリ ジル(bpy)を補助配位子として用いることで、480 nm 付 近に非常に大きな吸収帯($\varepsilon = 131,000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)を有す るカチオン性 Ir 錯体を開発することに成功した[4]。また、 興味深いことに、bpy 配位子への電子供与基導入という 簡便な化学修飾によって、燐光エネルギーと吸収極大 波長はほとんど変えずに、燐光寿命のみを選択的に長 くできることが分かった。現在、クマリン6中心の発光性 励起状態(3LC状態)のエネルギーは維持され、クマリン 6と bpy が関与する非発光性の配位子間電荷移動 (3LLCT)状態が電子供与基によって不安定化するとい う仮説を提案している。メトキシ基を置換した錯体では、 CH₂Cl₂ 中で 21 μs、CH₃CN 中で 8.4 μs の燐光寿命が得 られている。長寿命の励起状態は光増感剤として望まし い特長であり、実際に可視光駆動水素発生反応におい て優れた増感特性を示した(図2)。

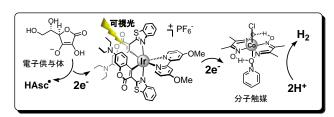


図2 Ir 錯体を光増感剤とする光水素発生の模式図

文献:

- [1] S. Takizawa, R. Aboshi, S. Murata, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2011**, *10*, 895.
- [2] S. Takizawa, T. Breitenbach, M. Westberg, L. Holmegaard, A. Gollmer, R. L. Jensen, S. Murata, Peter R. Ogilby, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2015**, *14*, 1831.
- [3] S. Takizawa, K. Shimada, Y. Sato, S. Murata, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 2983.
- [4] S. Takizawa, N. Ikuta, F. Zeng, S. Komaru, S. Sebata,S. Murata, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 8723

複合光ニュース

■東京工業大学理学院・流動研究員の恩田 健氏が4月 に九州大学大学院理学研究院化学部門・教授に昇任しま した。



■東京工業大学理学院化学系・教授 石谷 治氏が、平成 29 年度科学技術分野の文部科学大臣表彰で「科学技術賞」を受賞しました。

受賞業績: 二酸化炭素を還元資源化する可視光駆動光触 媒の研究

資源環境技術総合研究所、埼玉大そして東工大において、同僚、スタッフ、学生の皆さんと一緒に継続的に行ってきた成果が評価され大変ありがたく思っています。共同研究者の皆さまに感謝いたします。また、研究の多くは、配位化合物の光化学討論会で発表の機会をいただき議論していただきました。このことも研究の発展に大変役にたちました。関係者の皆さまにお礼申し上げます。



受賞時の記念写真

■北海道大学大学院工学研究院応用科学部門・教授 長谷川 靖哉氏が、平成 29 年度科学技術分野の文部科学 大臣表彰で「科学技術賞」を受賞しました。

受賞業績: 強発光を示す希土類ナノ分子材料に関する研究

この度、歴史ある文部科学大臣表彰の科学技術賞(研究)を頂き、大変光栄に思います。これまで研究を行ってきた希土類錯体の光化学および光機能材料への展開が評価され、希土類錯体の研究を続けてきてよかったと実感しています。今回の受賞では複合系の光機能研究会の皆様をはじめ、様々な方から研究のご支援をいただきました。今後も教育・研究活動に励進していきたく思いますので、よろしくお願い申し上げます。



受賞時の記念写真

■日本化学会第97春季年会特別企画「光機能性ソフトクリスタルの新科学」開催報告

分子配列の秩序を保持したまま、他の分子を吸脱着したり相転移を起こすソフトクリスタルに主眼を置き、最先端の研究者による学際研究とその応用展開に関しご講演いただいた。物質創成から巨視的結晶―結晶相転移、原子視野での構造異性化とこれに伴う熱の出入り、フォトニックゲルの側面からとらえたソフトクリスタルとしての可能性、更にその場観察による構造解析に関し、最新のトピックスが提供された。常に100名を超える聴衆があり、会場には熱気あふれる議論が繰り広げられ、成功裏に幕を閉じた。ご講演者の先生方を始め、座長を務めてくださった加藤昌子先生、長谷川靖哉先生、石井和之先生、伊藤肇先生にこの場をお借りして感謝申し上げます。(長谷川美貴・池村)

概要

日時: 平成29年3月19日(金)9:30 から12:10

会場:慶應義塾大学

<プログラム>

- 1)趣旨説明(青山学院大理工) 長谷川 美貴
- 2)光機能性ソフトクリスタルの現状と未来展望(北大院理)加藤 昌子
- 3)有機超弾性研究の紹介(横市大院生命ナノ)高見澤 聡
- 4)機能性相転移物質の科学と応用(東大院理)大越 慎一
- 5)フォトニックソフトマターの創成と機能制御(北大院先端 生命科学) 韓 剣萍
- 6)光ソフトクリスタルの構造転移と結晶解析(東工大理) 植草 秀裕
- 7)おわりに(浜松ホトニクス)池村 賢一朗



会場の様子

■日本化学会第97春季年会 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」 開催報告

複合系の光機能研究会には、発光測定に関するガイドライン作成のIUPACプロジェクトをご支援いただいてきましたが、昨年、ガイドラインが完成、発行(Pure Appl. Chem. 2016; 88(7): 701-711)したことを機に、著者の一人であるProf. Andrew Beeby (Durham Univ., UK)をお招きして、日本化学会第97春季年会において特別企画を開催しました。当日は、年会最終日にあたる日曜午後にもかかわらず、大勢の方に御来聴頂きありがとうございました。ガイドラインは、オープンアクセスでどなたでも自由にダウンロードできますので、多くの方に利用いただければ幸いです。

概要

日時 平成 29 年 3 月 19 日(日) 13:30~16:30 会場 S4 会場(慶應義塾大学 日吉キャンパス)

<プログラム>

Chairperson: Ken Sakai

(13:30-13:55) 4S4-08 Opening remark: background of the IUPAC project for publishing the guidelines for luminescence measurements (Grad. Sch. Sci., Kitasato Univ.) ISHIDA, Hitoshi

Chairperson: Koichi Nozaki

(13:55-14:30) 4S4-09 Avoiding common pitfalls in luminescence spectroscopy (Durham Univ., Kitasato Univ., Swiss Federal Inst. of Tech. in Lausanne, Hong Kong Baptist Univ.) BEEBY, Andrew; ISHIDA, Hitoshi; BUNZLI, Jean-Claude

Chairperson: Miki Hasegawa

(14:30-15:05) 4S4-10 Evaluation of circularly polarized luminescence from lanthanide complexes and application to chiral sensing system (Fac. Sci., Univ. of Toyama) IWAMURA, Munetaka

Chairperson: Kengo Suzuki

(15:05-15:30) 4S4-11 Absolute emission quantum yield of singlet molecular oxygen in solution determined using an integrating sphere instrument (Grad. Sch. Sci. Tech., Gunma Univ.) TOBITA, Seiji; HASEBE, Naoya; YOSHIHARA, Toshitada; SUZUKI, Kengo

Chairperson: Masako Kato

(15:30-15:55) 4S4-12 Fluorescence quantum yield measurements in highly purified organic crystals (Sch. Eng.,

Nihon Univ.) KATOH, Ryuzi

Chairperson: Kazuyuki Ishii

(15:55-16:20) 4S4-13 Estimation of the emission quantum yield for luminescent lanthanide materials (Grad. Sch. Eng., Hokkaido Univ.) HASEGAWA, Yasuchika

(16:20-16:30) 4S4-14 Closing remark (Fac. Sci., Kyushu Univ.) SAKAI, Ken



シンポジウム終了後、講演者・座長の記念写真: 前列左から、飛田成史・長谷川靖哉・Andrew Beeby・石田 斉・加藤隆二・酒井 健、後列左から、鈴木健吾・石井和之・岩村宗高・加藤昌子・長谷川美貴(敬称略)

本特別企画は、IUPAC Inorganic Division のサポートを受け行われました。この場をお借りして御礼申し上げます。

石田 斉(北里大院理)

■第 29 回配位化合物の光化学討論会

会期:8月5日(土)~7日(月)

会場: 宮崎大学 330 記念交流会館

(〒889-2192 宮崎市学園木花台西1-1)

発表申込締切:6月16日(金)

事前参加登録申込締切:6月16日(金)

予稿原稿締切:6月30日(金)[必着]

事前振込み締切:6月30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 35,000 円(37,000 円), 学生 25,000 円(27,000 円), ※参加登録費には, 要旨集代等を含む。()内は6月30日(金)以降の金額。

宿泊・懇親会: ANA ホリディ・イン リゾート宮崎

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16日(金)までにご登録ください。また、郵便振 替口座「第29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:01770-8-168583。 他行等から振込まれる場合, 店名:一七九店(179), 預金 種目:当座, 口座番号:0168583)へ6月30日(金)までにご 送金ください。

問合せ先: 〒889-2192 宮崎市学園木花台西1-1 宮崎 大学工学部環境化学科 白上 努(世話人) Tel: 0985-58-7313 FAX: 0985-58-7315

E-mail: haiiko29@cc.miyazaki-u.ac.jp

HP: http://haii-hikari.net/haiiko29/index.html

■第13回配位化合物の光化学 夏の学校

主催: 複合系の光機能研究会

共催: 日本化学会

会期:平成29年8月7日(月)13時 ~ 8日(火)12時(一泊

三食合宿方式)

会場 フェニックス・シーガイア・リゾート〈コテージ・ヒム

カ〉

住所:〒880-8545 宮崎市山崎町浜山 交通: JR宮崎駅からからタクシーで約15分

電話番号: 0985-21-1333

HP: http://www.seagaia.co.jp/japanese/hotel/ch.html

講師: 岩村宗高 先生(富山大学)、石井あゆみ 先生(青山学院大学)

内容: 講義タイトルは、「超高速時間分解分光—励起分子の核波束運動と緩和プロセス—」と「ナノ構造体の光機能」で、配位化合物だけにとらわれず、必要な基礎知識となる物理化学や分光学を基礎から詳しく解説していただきます。今回も"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こうという目標を掲げています。

講義中にも質問を受け付けますが、合計1時間の自由な質問時間も設けています。専門の先生に直接質問できる貴重な機会ですのでぜひ活用しましょう。また、参加者相互の親睦を図るための研究紹介や懇親会も行います。交友の幅を広げ、研究の視野や興味の幅を広げていきましょう。

対象: 大学院生(分野・学年を問いません。応募者の人数 が多い場合、学部生の参加はご遠慮いただく場合があります)。ただし、1研究室最大4名まで。

(定員に限りがあるため、できるだけ早めのお申し込みをお願いします。)

参加申込方法: 1. 氏名(ふりがな)、 2. 所属、学年、性別、 3. 連絡先(所属先住所・電話番号(所属先および携帯電話など緊急時につながるもの)・メールアドレス)を明記して、下記「申込・問合先」のアドレス宛にE-mailにてお申し込みください。

参加申込締切: 6月16日(金)、定員(35名)になり次第締切り

参加費: 10,000円 (宿泊費・テキスト代を含む)

参加費振込先: ゆうちょ銀行,九〇八支店(店番 908)、 普通預金口座、口座番号:4208830、口座名「複合系の光 機能研究会 若手の会(フクゴウケイノヒカリキノウケンキュ ウカイ ワカテノカイ)」

参加費振込期限: 6月30日(金)

申込・問合先: 若手の会代表 西 達也 E-mail:

haiihikari.young@gmail.com

世話人 若手の会 代表:西 達也(成蹊大)、中川 淳史 (北大)、髙木 皇遥(長崎大)、校長:野﨑 浩一(富山大) 詳細は、複合系の光機能研究会 若手の会ホームページ (https://sites.google.com/site/coord photochem/) "夏の学校" 欄をご覧下さい。

今後の予定

■錯体化学会 第 67 回討論会企画シンポジウム

"New Aspects of Photofunctional Interfaces Based on Coordination Chemistry"

会期:2018年9月16日(土)

会場:北海道大学 札幌キャンパス

開催責任者:竹田 浩之(東工大)、石井 あゆみ(青山学

院大学)、山内 幸正(九州大学)

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:小林厚志、作田絵里、山内幸正、中村一希URL: http://photochem.sci.hokudai.ac.jp/~photochem/