

複合系の光機能研究会 ニュースレター

過去と未来をつなげること

野崎 浩一 (富山大学大学院理工学研究部)



複合系の光機能研究会が堅実に発展していることを嬉しく思います。この研究会の背景にある分野は、金属錯体の光物性、特にクロム(III)やルテニウム(II)、ロジウム(III)錯体のリン光物性と、これらをクロモフォアとする光電子移動や励起移動だと思います。

これらの分野が精力的に研究され体系づけられたのは、約50年前から30年前ですから、今の大学院生や若手の研究者が生まれる以前の事です。

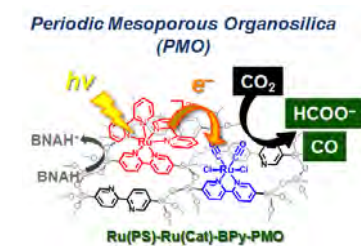
錯体の光機能分野の歴史の長さは誇れるものでありますが、錯体のリン光物性やそれを利用した電子移動のブームが去った後、一時期研究者が他の分野に移ってしまったりすることがあります。その後暫くしてから、リン光性有機EL素子の開発を契機として再び活気が戻り、光機能研究会が立ち上がったわけですが、このような世代ギャップがある分野では、過去の知的体系や学術的知見を世代間でつなげることが大きな課題となります。1970年代以前のアナ

ログな時代の知見は、検索エンジンで掘り出すことも難しく、若い研究者にとっては入手し難い情報になってしまっていますので、つなぐ役割は希少な古株が果たさなければなりません。阪大に在職中に「配位化合物の電子状態と光物理」(三共出版)を執筆した際には、阪大の附属図書館に籠もって、既に絶版となっている光化学や光物理関連の書籍を調べあげて、できるだけ先人が残した知見を拾い上げるよう努めました。限られた情報しか収集できておりませんが、何かに役立てて頂ければ幸いです。

複合系の光機能研究会では、山内清語先生の意味を継ぎ、大学院生を中心に夏の学校の運営を行っています。夏の学校では、大学院生に光機能分野の学術的な体系を伝えることを目的とすると共に、将来この分野を担う若手研究者が講師になって、各専門分野の体系を纏めてテキストに残すという目的もあります。このような光機能研究会独自の取り組みを通して、若い研究者や学生が過去の知的体系や学術的知見を学び、今後の研究に弾みをつけて頂くことを期待しています。

今回の複合光ギャラリー

■北里大学 倉持悠輔(現 東理大)・石田 斉らと、豊田中研 稲垣伸二らは、ピピリジン骨格に有するメソポーラス有機シリカ(PMO)に光増感機能と触媒機能を有する異なる2種類のルテニウム錯体を初めて導入し、光化学的CO₂還元触媒能を示す新しいPMO触媒の開発に成功しました。錯体導入率が詳しく調べられ、また触媒耐久性が高いことが評価され、Inside Cover に選ばれました。

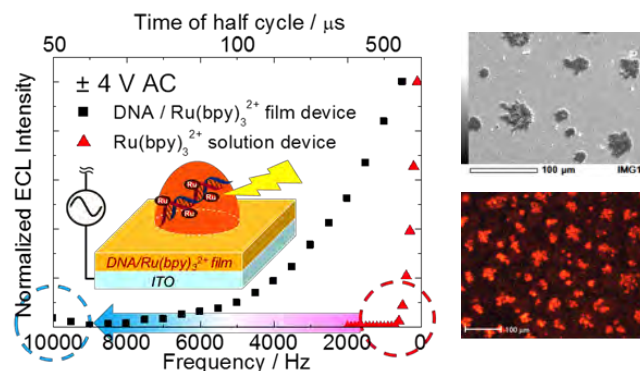


Y. Kuramochi, S. Inagaki, H. Ishida et. al., *Chem. Eur. J.*, **2017**, *23*, 10301; selected as Inside Cover.



■千葉大学 小林、中村らは、DNAにRu(bpy)₃²⁺錯体を作用させた複合膜における交流電気化学発光(ECL)を観測しました。同複合膜は、メソスコピックな自己集合体を形成し、交流電圧印可によるECL観測では、10000 Hz (半周期 50 μs)の超高速応答を示しました。

Scientific Reports, **7**, 8525 (2017).



ECL周波数応答(左)、ECL顕微鏡像(右下)とSEM像(右上)

Pt(N[^]C[^]N)Cl 錯体の発光色チューニングに関する研究

横浜市立大学大学院生命ナノシステム科学研究科・教授 篠崎 一英



研究概要：

我々は、平面型白金(II)錯体の固体状態および溶液中での発光色制御を目的として研究を行っている。N[^]C[^]N 型配位子 dpb をもつ Pt(dpb)Cl 錯体は室温溶液中で、緑色の発光(発光寿命 7 μs、発光量子収率 60%)に加えて、励起二量体からの赤色発光を示す。この現象に注目し、これまで、単量体発光および励起二量体発光を自在に混合制御することによる単一物質を用いたフルカラー発光を目指し、研究を展開してきた。

配位子に CF₃ 基を導入した錯体結晶は、黄・赤・深緑色を示す多型として得られ、それぞれが黄色、赤色、近赤外光を発した。これらの結晶について、相転移による結晶構造変化を利用した発光色制御を実現した[1]。また、CH₃ 基をもつ錯体について、黄色の結晶固体をすり潰すことによって、発光色が黄色から赤色へと変化するメカノクロミズムを見出した。この赤色発光は、光励起後、徐々に強度が増大したことから、結晶表面上での励起二量体形成によることを確認した[2]。

最近の研究成果：

配位子に F 基と CH₃ 基を導入し、Cl を CN で置換し、希薄溶液中で青色発光を示す Pt(Fmdpb)CN を作成した。この錯体も励起二量体形成により発光色が変化し、特に

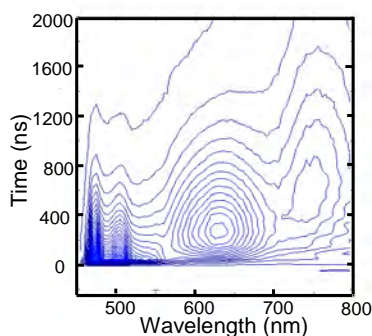


図1 Pt(Fmdpb)CN の時間分解発光スペクトル

1×10⁻⁴ M では白色発光を示した。時間分解発光スペクトル(図1)には、光励起直後に 500 nm 付近で観測された単量体発光の減衰とともに、640 nm 付近で励起二量体発光のピークが少し遅れて観測された。また、750 nm 付近、400-800 ns に新たな発光が観測された。我々はこの発光を励起三量体からの発光であると帰属した[3]。

配位子にキラル部位をもつ錯体(Pt(pppb)Cl)について円偏光発光(CPL)を測定すると、図2のように励起二量体発光と励起三量体発光において、CPL が明瞭に観測され、会合度が増すにつれて g 値が増大することを見出した。これら結果から、会合体は、白金—白金結合軸を中心として、単量体部分が互いに振れたらせん構造を持っていることを明らかにした[4]。

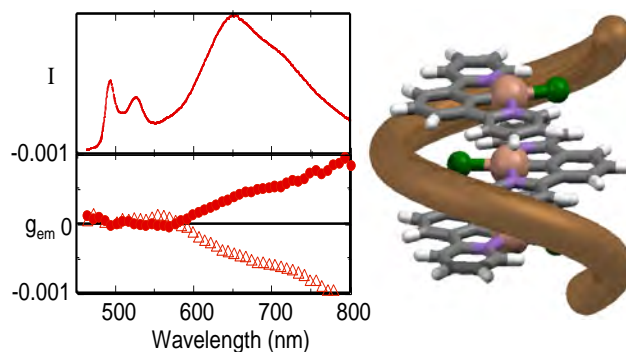


図2 (+)-Pt(pppb)Cl (●) と (-)-Pt(pppb)Cl (○) の CPL および三量体の構造

文献：

- [1] Y. Nishiuchi, A. Takayama, T. Suzuki, K. Shinozaki, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 1815.
- [2] T. Abe, T. Itakura, N. Ikeda, K. Shinozaki, *Dalton Trans.* **2009**, 711.
- [3] T. Kayano, S. Takayasu, K. Sato, K. Shinozaki, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 16583.
- [4] S. Tanaka, K. Sato, K. Ichida, T. Abe, T. Tsubomura, T. Suzuki, K. Shinozaki, *Chem. Asian J.* **2016**, *11*, 265.

新しい過渡吸収分光法 (RIPT 法) で発光物質を観る

大阪大学大学院工学研究科・助教 末延 知義



研究概要：

過渡吸収分光法は、光化学、光物理過程で生じる過渡種の同定のみならず、そのダイナミクスを開示してくれる手法であるため、時間発展する光機能の本質に迫る非常に有効な手法の一つと考えられる。既存の過渡吸収分光法には大きく分けて二つの計測手法がある。一つはフェムト・ピコ秒の時間域の測定のためのポンプ・プローブ法、もう一つはナノ秒より遅い時間域で用いられる連続光プローブ法である。ポンプ・プローブ法では、二つのパルス光の飛行経路の距離の差 (100 ps が 3 cm に対応) を正確に設定することで、高い時間分解能が実現できるが、測定可能な時間範囲は数 ns が上限となる。一方、連続光プローブ法では、時間分解能はアナログ電子回路の帯域で決まるため、現実的には数 10 ns 程度となる。したがって、これら既存の二つの計測手法を用いた、1 ns~数 10 ns の時間域の連続測定は容易ではない。また、この時間域では蛍光発光の混入が問題となることがあり、その解決も望まれる。

これらの課題を一挙に解決する手法として、新しい過渡吸収測定手法、RIPT 法 (**R**andomly-**I**nterleaved **P**ulse-**T**rain method) が最近開発された [1]。RIPT 法が一般的な過渡吸収測定手法と異なるのは、(1) 1 個のポンプ光パルスに対し多数のプローブ光パルス (パルス列) を入射、(2) ポンプ光源とプローブ光源を独立に非同期発振、(3) ポンプ光と個々のプローブ光の遅延時間を受動計測、という点である (図1)。発光波形は過渡吸収波形と同時計測が可能となるため、発光波形の差し引き精度が既存手法に比して格段に向上する。

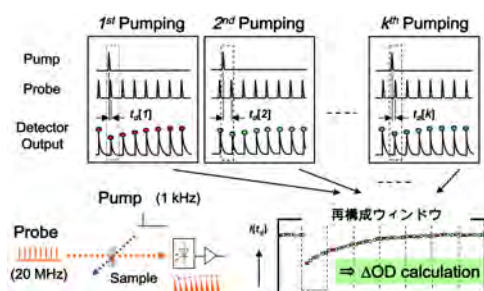


図1 RIPT 法の測定原理の概略

最近我々は、発光材料や光触媒、発光クロミズムといった光機能を有する発光性金属錯体や発光性ナノ微粒子、発光性 π 電子系有機材料などに RIPT 法を適用することで、これまで困難を極めた過渡吸収測定が容易に可能となることを見出した [2]。

最近の研究成果：

有機 EL デバイスなど実用発光性金属錯体としては主に貴金属錯体が用いられており、貴金属フリーの発光材料開発が期待されている。我々は、固体結晶中で室温強発光を示すジハロゲノマンガン(II)錯体の可逆的発光ベイポクロミック現象を見出した (図 2)。この発光過程は配位子からのエネルギー移動を経由しており、RIPT 法を用いることで、その時定数を決定することができた [3]。また、日本の研究者が主導して合成、市販が進む [n] シクロパラフェニレン ($n = 9, 12, 15$) の励起 1 重項の過渡吸収スペクトルには強い蛍光が同時に重なるために正確な測定が困難であったが、RIPT 法により世界で初めて観測が可能となった [4]。

RIPT 機器開発は JST SENTAN の支援を受けて順調に進んでいるが、その応用は、まだ始まったばかりと言える。



図 2 発光ベイポクロミズムを示すマンガン錯体

文献：

- [1] T. Nakagawa, K. Okamoto, H. Hanada and R. Katoh, *Opt. Lett.* **2016**, *41*, 1498.
 [2] 中川達央, 末延知義, 加藤隆二, 分光研究, **2017**, 印刷中.
 [3] 北川康太, 末延知義, 中山健一, 中川達央, 加藤隆二 他, 錯体化学会第 67 回討論会要旨集, **2017**, 1PF-011.
 [4] 末延知義, 荒堀 郁也, 中山健一, 中川達央, 加藤隆二 他, 2017 年光化学討論会要旨集, **2017**, 1B-07.

レドックス活性非貴金属錯体が駆動する 化学エネルギー変換反応の開拓

中央大学理工学部応用化学科・助教 松本 剛



研究概要：

水素(H₂)は、環境調和型エネルギーキャリアとして有望視される材料の一つであり、温和な条件下で水素を放出/吸蔵し得る材料が注目されている。特に有機化合物を媒体とする有機ハイドライドに代表される系は、高水素貯蔵率が利点だが、水素放出における高い反応温度や、Pt や Ir 等の貴金属触媒が不可欠である点が、克服すべき課題である。

一方我々は、酸化還元活性配位子を有する非貴金属錯体が示す興味深い反応性に関して研究を行ってきている [1]。例えば、*o*-Phenylenediamine (opda)は、多電子・多プロトンの授受を伴いながら *semi*-benzoquinoneimine (s-bqdi) および *o*-benzoquinoneimine (bqdi)を与える (図 1)。

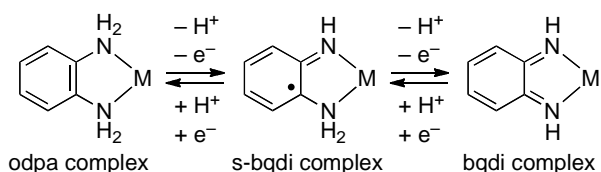


図 1. opda の 2H⁺/2e⁻ 移動反応

これまでに我々は、Fe(II)と opda からなるジカチオン錯体([Fe^{II}(opda)₃]²⁺)(1)への THF 中での照射により、opda を電子及びプロトン源とした光水素発生反応が室温で進行することを報告している(図 2) [1]。この反応では、2H⁺/2e⁻ 源として知られるヒドロキノン(HQ)共存下で発生水素量が向上することから、触媒的光水素発生反応が示唆される。

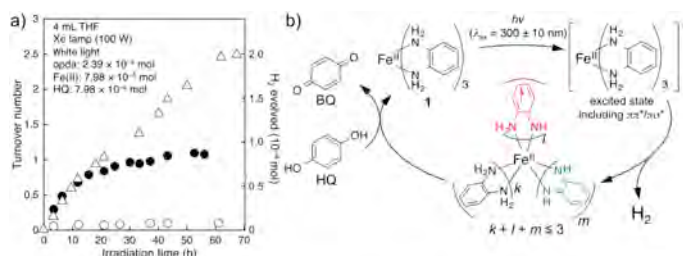


図 2. a) 錯体 1 (●), opda (○), 及び 1 + 10HQ(△)が示す光水素発生と b) 推定触媒サイクル

最近の研究成果：

MeOH は室温で液体であり、その水素貯蔵率 (MeOH/HCHO: 6.3 wt%)は比較的高い。しかし、均一系触媒を用いた純粋な MeOH からの脱水素反応としては Rh や Ru 等の貴金属触媒を用いた熱反応(65-150 °C)が報告されているのみである。水素社会実現のためには、非貴金属錯体からなる触媒設計と、より温和な温度条件での MeOH 脱水素反応の設計が重要である。最近、我々は opda 同様に電子/プロトン移動能を有するモノアニオン性の 2-Aminophenolate (apH⁻)、およびそれをレドックス活性配位子として持つビス *o*-アミノフェノラト鉄(II)錯体 (*trans*-[Fe^{II}(apH)₂(MeOH)₂](2))の MeOH 中での光化学反応により、触媒的水素発生が進行することを見出した(図 3)。今後は、活性向上を目的に、本触媒反応の中心金属、置換基効果、および分解過程の解明を進める予定である。

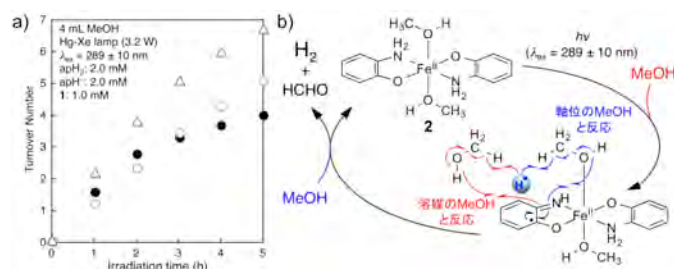


図 3. a) 錯体 2 (△), apH₂ (●), 及び apH⁻ (○)が示す MeOH 中での光水素発生と b) 2 の推定触媒サイクル

謝辞:本研究を進めるにあたり、張 浩徹教授、脇坂聖憲博士、および田中 亮太修士に御協力を賜りました。この場を借りて御礼申し上げます。

文献：

[1] T. Matsumoto, H.-C. Chang, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 8646-8654.
[2] M. Wakizaka, T. Matsumoto, H.-C. Chang, *et al.*, *Nat. Commun.*, **2016**, *7*, 12333

複合光ニュース

■ 第 29 回配位化合物の光化学討論会報告

平成 29 年 8 月 5 日(土)～7日(月)の日程で宮崎大学木花キャンパス 330 記念交流会館および ANA ホリデー・インリゾート宮崎にて開催された。今回は、合宿形式ということで、発表会場を大学キャンパスで、宿泊・懇親会会場を ANA ホリデー・インで実施することにしていたが、運悪く、6 日に台風 5 号が宮崎市内を直撃したため、6 日からの 2 日間は、ANA ホリデー・イン側のご厚意もあり、急遽、懇親会会場を発表会場に変更して実施した。今回は、時間的にも余裕があったことから、ポスター発表終了後、宮崎鶴戸神宮へのエクスカッションを計画していたが実行できず、また数名の参加者が宮崎に来ることができない状況となり、この点では大変残念であった。

特別講演 2 件、口頭発表 21 件、ポスター発表 46 件で、参加者は、登録者数 104 名となり、活発な討論が行われた。口頭発表は、A 講演(発表 20 分、質疑 5 分)が 8 件、B 講演(発表 13 分、質疑 5 分)が 13 件であった。ポスター発表(2 日目)は、恒例の 1 件あたり 2 分のショートプレゼンテーションを行い、昼食後に発表を行った。

優秀講演賞および JMC A 講演賞は、山内幸正氏(九州大学大学院理学研究院)「Co-NHC 錯体を触媒とする光水素生成反応の活性制御」に、学生講演賞は、山口憂真氏(兵庫県立大学大学院物質理学研究科)「ピリジンチオラト架橋金(I)銀(I)多核金属錯体の構造と発光挙動の圧力応答性」にそれぞれ授与された。一方、ポスター発表賞には以下の 5 件が選ばれた。佐々木陽一氏(九州大学大学院工学府)「S-T 遷移に基づく近赤外一青フトン・アップコンバージョン」、鈴江郁哉氏(北海道大学大学院総合化学院)「 T_1 準位が高くなる π 共役拡張法と Eu(III) 錯体の高輝度発光」、中村珠実氏(東京工業大学理学院)「Os(II) 錯体光増感剤と Ru(II) 錯体触媒を連結した CO₂ 還元超分子光触媒の開発」、西尾夏澄(大阪府立大学大学院工学研究科)「ジアロイルメタナートーアルミニウム錯体の発光特性に対する置換基の立体効果」、入交美奈氏(東京工業大学理学院)「芳香族ジイミンと Fe(II) イオンを触媒、Cu(I) 錯体を光増感剤とした CO₂ 還元反応」のそれぞれ 5 件が選出され、佐々木陽一氏には、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長谷川靖哉会長(北海

道大学)から賞状と副賞として宮崎の名産品(優秀および学生講演賞には完熟マンゴ)が贈られた。

2 件の特別講演は、九州大学大学院工学研究院の久枝良雄先生による「光化学的手法を用いたバイオインスパイアード触媒の開発」と北海道大学大学院理学研究院の加藤昌子先生による「環境感応型発光性クロミック錯体の新展開」というタイトルでそれぞれご講演頂いた。

他の詳細なプログラムについては、学会ホームページ(<http://haii-hikari.net/haiiko29/index.html>)を参照下さい。

来年は、30 回目の節目を迎えるということで、記念大会となる。長谷川靖哉先生と石井和之先生のお世話で、7 月 14 日～16 日の日程で、札幌定山溪ホテルにて開催予定になっている。

最後に、今回は台風の襲来のため、参加者の方々には会場の変更等、企業関係者の方々には、展示装置の移動等のご苦勞をお掛けしました。皆様方のご協力により無事学会を終えることができました。この紙面をお借りして、改めて感謝申し上げます。反面、皆様の思い出に残る学会であったのではないかと考えております。

(世話人:宮崎大学 白上 努)



集合写真

■ 複合光・夏の学校開催報告

第29回配位化合物の光化学討論会終了後、第13回夏の学校をフェニックス・シーガイア・リゾート(コテージ・ヒムカ)で開催致しました。今年度は16研究室から博士課程学生4名、修士課程学生23名の計27名(男子20名、女子7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、岩村宗高先生(富山大学)と石井あゆみ先生(青山学院大学)にお願いし、超高速時間分解分光、ナノ構造体の光機能について講義していただきま

した。講義は非常に盛況で、学生からの積極的な質問により、有意義な時間を過ごすことができました。休憩時間、懇親会では、他大学のひととの交流を深めたり、また活発な議論を交わしたりと、非常に参加者の方々にとっては貴重な体験ができました。一泊二日という短い時間ではありましたが、充実した夏の学校となりました。

(若手の会 代表:長崎大学 高木 皇遥)



一日目を終えた様子

■ソフトクリスタル第一回公開シンポジウム

新学術領域研究(研究領域提案型)「平成 29~33 年度『ソフトクリスタル: 高秩序で柔軟な応答系の学理と光機能』採択に伴い、第一回公開シンポジウムが開催されました。参加人数 143 名と当初予想をはるかに上回る方々にご参加いただきました。参加者からは多くの質問や意見が寄せられ、本領域への関心度の高さが伺えました。領域代表の加藤昌子先生(北海道大学)を始め、五人の講演者からソフトクリスタル研究の意義と展望を示していただきました。

(世話人:伊藤 肇)

概要

日時:平成 29 年 9 月 25 日(金)14:00 から 17:30

会場:青山学院大学青山キャンパス

<プログラム>

14:00-14:20 [領域説明]加藤 昌子(北大院理)

14:20-14:40 A01 班「ソフトクリスタルの形態開拓」加藤昌子(北大院理)

14:40-15:00 A02 班「ソフトクリスタルの構造開拓」伊藤

肇(北大院工)

15:00-15:20 A03 班「ソフトクリスタルの物性・機能開拓」石井 和之(東大生研)

15:20-15:50 [質疑]

15:50-16:00 休憩

~ソフトクリスタル講演~

16:00-16:20 「ソフトクリスタルの結晶相転移をデザインする方法」伊藤 肇(北大院工)

16:20-16:40 「ソフトクリスタルにおける超弾性の潜在性と可能性」高見澤 聡(横浜市大院生命)

16:40-17:10 「結晶と秩序:剛体球結晶から機能性結晶まで」田中 肇(東大生研)



公開シンポジウムで質問に答える加藤先生

■第 30 回配位化合物の光化学討論会

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

主催: 複合系の光機能研究会

会期: 平成 30 年 7 月 14 日(土) — 16 日(月)

会場: 定山溪ビューホテル

(〒061-12302 北海道札幌市南区定山溪温泉東 2 丁目)

宿泊: 定山溪ビューホテル

学会 HP: <http://haii-hikari.net/haiiko30/index.html>

発行: 複合系の光機能研究会 第7期 代表 長谷川靖哉

編集委員: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、山内 幸正、中村 一希、竹田 浩之

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