

# 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8期会長あいさつ

柘植 清志(富山大学大学院理工学研究部・教授)



長谷川靖哉先生の後を承け、2018年4月より第8期の会長を務めることとなりました。2003年に石谷治先生を会長として発足してから15年間、本会は高いアクティビティを保ちながら活動していますので、この勢いを落とさない

よう、会員の皆様と力を合わせて活動していきたいと思っています。

さて、本年7月には、第30回の配位化合物の光化学討論会が定山溪で開催され、それに合わせて第30回記念講演会が行われました。二度のインフォーマルミーティングから第1回討論会開催までの経緯などを伺い、30数年前に自分たちの分野を切り開くために討論会を立ち上げられた先生方の熱い思

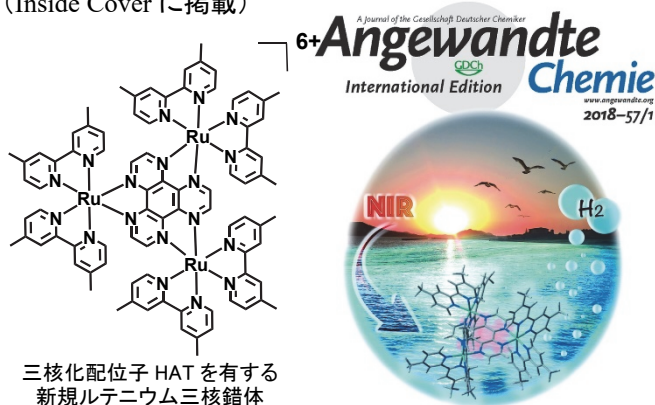
いを改めて感じました。記念講演会については本号の記事を読んで頂くとして、私が記念講演会で感じたのは、変化していくこと、新しい分野を育てていくことの重要性です。記念講演の中で、芳賀先生が討論会での発表内容を分類されていました。1年ずつではわかりにくいですが、数年かけてみると新しい分野が順々に育っていくことが良くわかります。研究が順調に進んでいる際には、得てして同じ所を中心に戻りがちですが、討論会で議論し、研究会メンバーと情報を交換して新しい分野に目を向けることが研究を発展させる上で重要な点かと思えます。

討論会で活発な議論が行われ、新しい研究成果が発表されるよう、第8期においてもこれまで同様活発な活動を行い、会員間での情報交換、議論、共同研究が進むよう努めていきます。皆様どうぞ宜しくお願い致します。

## 今回の複合光ギャラリー

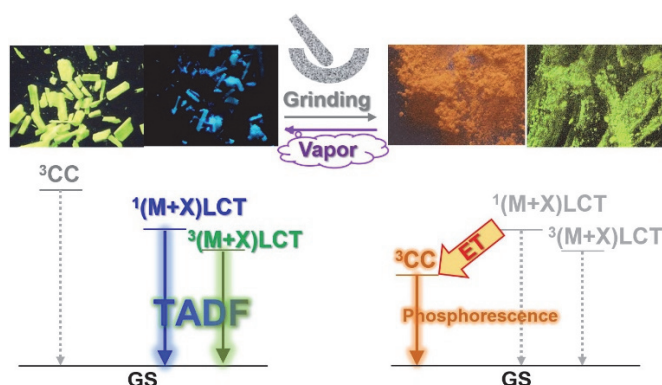
■九州大学 山内・酒井らは、新規ルテニウム三核錯体を光増感剤として用いることで、700 nm 以上の近赤外光で駆動する光水素生成分子システムの創出に世界で初めて成功しました。今後の実用可能な人工光合成システムへの応用が期待されます。

Y. Tsuji, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 208. (Inside Cover に掲載)



■北海道大学 小林・加藤らはすりつぶしという弱い力学的刺激と有機溶剤蒸気によって、リン光と遅延蛍光を切り替える珍しい発光性銅(I)錯体の合成に成功しました。発光色のみならず発光寿命も大きく変化することから、より知的な分子センサーの開発が期待されます。

A. Kobayashi et al., *Chem. Eur. J.* **2018**, in press. (DOI: 10.1002/chem.201802532)



# 銅(II)ポルフィリン発光を介した亜鉛(II)ポルフィリンの三重項励起状態の観測

東京理科大学理学部第二部化学科・助教 倉持 悠輔



## 研究概要

ポルフィリンは可視領域に強い吸収帯をもち骨格中心に様々な金属イオンを導入できることから、光増感剤や触媒として盛んに研究されている。我々は以前、末端にイミダゾリル基をもつ亜鉛(II)トリスポルフィリンが、イミダゾールから  $Zn^{2+}$  への相補的配位結合により、slipped-cofacial ダイマー部位 ( $ZnP_2$ )とモノマー部位が交互に結合した大環状組織体を形成することを報告している(図1、 $C-(Zn-Zn-Zn)_3$ )。[1] 図1中、赤点線で示した  $ZnP_2$ は、光合成のスペシャルペアに類似した構造・性質を有しており、逆電子移動を抑制できる優れた光増感剤となることが期待される。最近では、モノマー部分をフリーベースポルフィリンとした  $C-(Zn-Fb-Zn)_3$ (図1)を合成し、 $Cu^{2+}$ や  $Co^{2+}$ イオンなどのヘテロ金属イオンを導入して光触媒等への展開を検討している。[2]

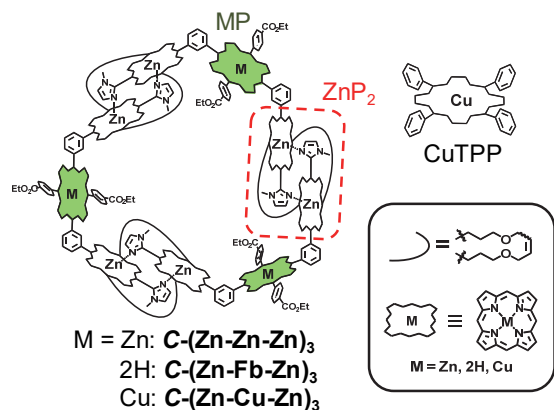


図1 大環状ポルフィリン組織体とCuTPPの化学構造。

## 最近の研究成果

$Cu^{2+}$ を導入した  $C-(Zn-Cu-Zn)_3$ (図1)が、脱気下、室温で800 nm 付近に銅ポルフィリン (CuP) 由来の発光を示すことが観測された(図2)。銅(II)ポルフィリンは  $Cu^{2+}$ の  $d_{x^2-y^2}$  不対電子に起因する  ${}^2T_1 \rightarrow {}^2S_0$  遷移により比較的短い励起寿命を示し、室温でも発光する。[3] そのため、銅(II)ポルフィリンの発光は空気下でもほとんど消光されない。一方で、 $C-(Zn-Cu-Zn)_3$ のCuP発光は $O_2$ によって著しく消光された(図2)。これは  $ZnP_2$ の励起三重項状態( $T_1$ )がエネルギー

ーのリザーバーとして働き、[3] 逆エネルギー移動にてCuPが発光するため励起状態が長寿命化したと考えられる。 $ZnP_2$   $T_1$ とCuP  ${}^2T_1$ のエネルギー差は  $1030\text{ cm}^{-1}$ と見積もられ、ここから励起状態分布が  $ZnP_2 : CuP = 1 : 0.004$ であることが分かった。すなわち  $C-(Zn-Cu-Zn)_3$ の  $O_2$ による消光は主に  $ZnP_2$   $T_1$ を介して起こっていることを示している。[4] このような著しい消光は電子アクセプター分子の *p*-benzoquinoneでも観測され、室温下で観測が難しい亜鉛(II)ポルフィリンの  $T_1$ 状態の消光過程を、近傍の銅(II)ポルフィリンの発光を介して簡便な分光装置で観測できることを示した。

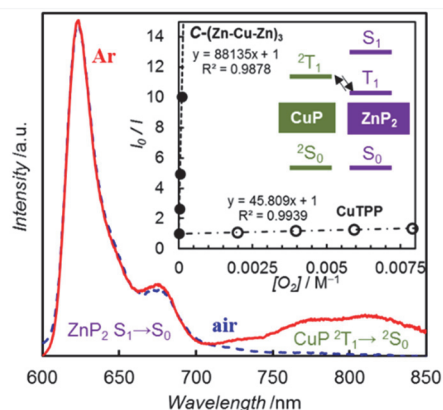


図2 トルエン中(室温)の  $C-(Zn-Cu-Zn)_3$ の発光スペクトル(Ar, air)と $O_2$ による消光実験(Stern-Volmerプロット)。

謝辞:本研究は、群馬大学 浅野素子教授、橋本祥氏、および東京理科大学 佐竹彰治教授、川上佑樹氏にご協力を賜りました。御礼申し上げます。

## 文献

- [1] Y. Kuramochi, A. Satake, Y. Kobuke, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8668.
- [2] Y. Kuramochi, Y. Kawakami, A. Satake, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 11008.
- [3] M. S. Asano, M. Shibuki, T. Otsuka, *Chem. Lett.* **2016**, *45*, 1114.
- [4] Y. Kuramochi, S. Hashimoto, Y. Kawakami, M. S. Asano, A. Satake, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2018**, *17*, 883.

# 光化学反応の高効率化とスケールアップを目指した 階層型反応系の研究

信州大学大学院総合理工学研究科・教授 宇佐美 久尚



## 研究概要

ナノスケールの階層構造は、分子間の距離に依存する電子とエネルギーの移動を制御し、その光機能を合成反応やデバイスに応用する上で重要となる。また、マイクロスケールの階層は、各分子への導光性と物質移動を左右するため、数百  $\mu\text{m}$  の流路を有するマイクロチャンネル反応器が均一／懸濁分散系と比較して有利となる。

多数の分子を用いたナノスケールの階層構造を構築する方法として Langmuir-Blodgett (LB)法がある。LB 法では、機械的な圧縮力と気液界面の分子配向力を併用するため、親水基と疎水鎖を兼備した多様な両親媒性分子に適用できる。さらにイオン性の両親媒性分子を用いると、気液界面の静電的な相互作用を利用して有機-無機複合膜を構成できる。各層は nm スケールで位置制御できるため、我々はこれを利用して光機能性分子のナノ階層構造を形成し、その光機能を明らかにすることを目指している。

## 最近の研究

当初、二鎖型の長鎖アルキルアンモニウムとバナジウム酸イオンを複合化した単分子膜を積層して、バンドギャップ 2.3 eV の酸化バナジウム薄膜を製膜した[1]。しかし、この酸化バナジウムの伝導帯準位は中性水溶液中で約 0 V vs. Ag/AgCl であるため、典型的な電子受容体であるピオロゲンへの電子移動は吸熱的となるので、より卑な準位に伝導帯を有する半導体層と組み合わせる必要がある。

チタンペロキソクエン酸錯体イオン(TPC)を無機成分として、二鎖型の長鎖アルキルルテニウムトリスビピリジル錯体(Ru)および長鎖アルキルピオロゲン(V)と複合化したナノ薄膜を形成した[2]。このチタン錯体は二核錯体として電子状態は孤立しているため半導体としてのバンド構造は無いが、ルテニウム錯体からピオロゲン層への光増感電子移動を媒介できることが判った(図1)。また、長

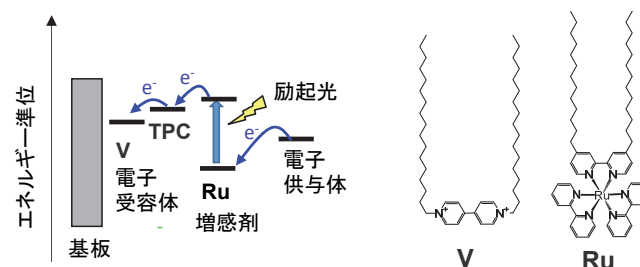


図1 Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>-TPC-V 複合ナノ薄膜の模式図

鎖アルキルアンモニウムイオンと TPC の複合 LB 膜を前駆体として焼成すると、ナノスケールで平滑な酸化チタンを形成できる。

マイクロスケールの階層構造として、内径が数十  $\mu\text{m}$  の網目状流路を持つ多孔質ガラス反応器を開発した。この反応器は、内径 27 mm のガラスカラムの内部に約 300 本のマイクロチャンネルを形成できるので、4-クロロフェノールの光触媒分解[3]やベンジルアルコールの部分酸化反応の空時収率を飛躍的に高めることができる[4]。今後、nm $\sim\mu\text{m}$  の階層構造を最適化し、光化学反応を効率的にスケールアップするための汎用的な系の構築を目指したい。

## 文献

- [1] H. Usami, Y. Iijima, Y. Moriizumi, H. Fujimatsu, E. Suzuki, H. Inoue, *Res. Chem. Intermed.* **2007**, 33, 101.
- [2] H. Usami, S. Sasaki, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **2013**, 26, 207.
- [3] H. Usami, K. Ohta, S. Inagawa, *J. Photochem. Photobiol., A* **2017**, 332, 595.
- [4] 吉田文哉、宇佐美久尚、第 36 回 固体・表面光化学討論会、206, 2017/11/22, 滋賀.

## 複合光ニュース

### ■ 配位化合物の光化学討論会 第30回記念講演会 開催報告

今年は配位化合物の光化学討論会の第30回目の節目にあたり、これを記念して第30回記念講演会(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)が、平成30年7月14日(土)午前札幌市の定山溪ビューホテルにおいて開催されました。討論会(会期:平成30年7月14日(土)午後~16日(月))に先立って同じ場所で開催されたため、ほとんどの討論会参加者が前日に現地入りしており、早朝からの記念講演会に無理なく参加することができました。会場を埋める満員の聴衆の元、以下の5名の先生方にご講演いただきました。(写真1)

- 記念講演1 坪村 太郎 (成蹊大学理工学部)  
配位化合物の光化学討論会 -私にとって大事な場所-
- 記念講演2 加藤 昌子 (北海道大学大学院理学研究院)  
「配位化合物の光化学」-第20回から第30回へ、そして次世代へ
- 記念講演3 芳賀 正明 (中央大学理工学部)  
祝 30回を迎えた配位化合物の光化学討論会 -温故知新の中で新しい潮流を-
- 記念講演4 野崎 浩一 (富山大学大学院理工学研究部)  
過去と未来をつなげるために
- 記念講演5 石谷 治 (東京工業大学理学院)  
「配位化合物の光化学討論会」の意義

ご講演内容は、配位化合物の光化学討論会の成り立ちから、現在の当該分野の研究活動状況、複合系の光機能研究会の活動、国際交流(ISPPCCの主催)、夏の学校、そして、今後の若い世代へのメッセージと多岐に渡り、参加者一同が世代を超えて共感し、未来展望につながる有意義な時間を共有することが出来ました。

また、第30回の節目となる記念事業に際し、配位化合物の光化学討論会ゆかりの5名の先生方、岩泉正基先生、榊茂好先生、佐々木陽一先生、朴 鐘震先生、古江正興先生をお招きし、ご臨席いただきました。祝賀会では、これらの先生方から配位化合物の光化学討論会の起源に触れる貴重なスピーチをいただきました。畳敷きの大広間にて、



写真1 記念講演会の様子(長谷川靖哉先生ご提供)

参加者と文字通り膝を交えて旧交を深めることができました。

本記念講演会開催にあたり、討論会世話人の北海道大学大学院工学研究院 長谷川靖哉先生からのご推薦により第30回記念講演会・事業計画担当として、東京大学 生産技術研究所 石井和之、大阪大学 大学院工学研究科 末延知義、長崎大学 大学院工学研究科 作田絵里、東京理科大学 応用化学科 湯浅順平(敬称略)が、協力してその任に当たらせていただきました。およそ2年前から準備を始めたものの、記念講演の企画や講演者への講演依頼、記念誌の編集と、直前になって随所で研究会役員やOBの先生方のお力をお借りしました。特に記念誌の執筆依頼につきましては、ご多忙の中、多くの先生方に快くお引き受けいただき、貴重なお写真や重要な資料など、積極的に情報提供を賜りました。そのお陰で、なんとか当日までの完成に至りました。(写真2) 事業計画担当一同、ご尽力いただきました先生方に心より御礼申し上げます。

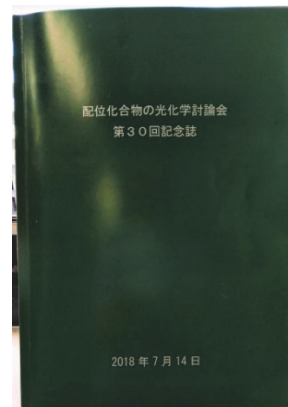


写真2 配位化合物の光化学討論会 第30回記念誌

最後になりましたが、記念講演会を開催するにあたり、討論会世話人の北海道大学大学院工学研究院 長谷川靖哉先生、北川裕一先生、長谷川研究室の皆さまに大変お世話になりました。紙面をお借りして感謝の意を表します。

(末延知義・大阪大学大学院工学研究科)

### ■第30回配位化合物の光化学討論会開催報告

日時:平成 30 年7月14日(土)9時~7月16日(月)12時

会場:札幌市定山溪ビューホテル

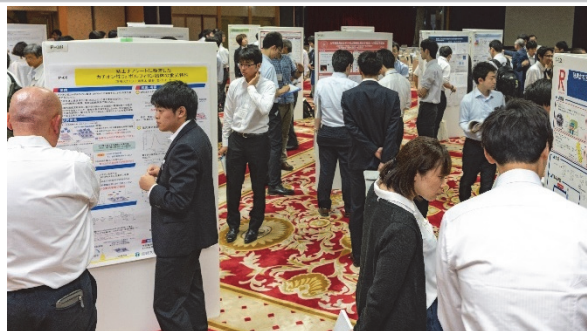
本年の配位化合物の光化学討論会は、光化学協会の共催のもと、平成30年7月14日(土)~16日(月)の日程で札幌市の定山溪ビューホテルにて開催された。今回は 30 回目となり、その記念講演会も討論会初日の午前中に開催された。7月中旬の札幌は比較的涼しく、快適な環境の中、多くの方にご参加いただいた。

記念講演会は東京大学・石井和之先生と大阪大学・末延知義先生の司会のもと、成蹊大学・坪村太郎先生、北海道大学・加藤昌子先生、中央大学・芳賀正明先生、富山大学・野崎浩一先生、東京工業大学・石谷 治先生に討論会や複合系の光機能・夏の学校についての経緯や今後の展望についてのご講演をいただいた。

討論会では特別講演2件、口頭発表25件、ポスター発表48件の研究発表が行われ、参加者は134名であった。特別講演では北海道大学大学院理学研究院の喜多村 昇先生(北海道大学大学院理学研究院)「正八面体型モリブデン(II)六核クラスターの励起状態」と千葉大学大学院工学研究院の小林範久先生(千葉大学大学院工学研究院)「DNA/発光性金属錯体間相互作用を用いた DNA フォトニクス」にご講演いただいた。



第30回討論会の参加者



ポスター発表の様子

初日から活発な研究発表が行われ、2日目のポスター発表ではポスタープレビュー(2分間のショートプレゼン)の後、昼食を挟んで活発な討論が行われた。これらの研究発表に関して、優秀講演賞&J. Mater. Chem. A 講演賞:宮田潔志氏(九州大学大学院理学研究院)「有機-無機ハイブリッド鉛ハライドペロブスカイト半導体の光励起構造ダイナミクスと電子物性」、学生講演賞:佐々木 陽一氏(九州大学大学院工学府)「S-T 遷移と三重項長寿命化の両立に基づく高効率なフォトン・アップコンバージョン」、最優秀ポスター賞&J. Mater. Chem. A ポスター賞:熊谷まりな氏(北海道大学大学院総合化学院)「大きなモル吸光係数を持つ高輝度 Eu(III)錯体の最適な設計とその合成」、優秀ポスター賞:齊部佑紀氏(東京大学生産技術研究所)「赤色光励起による 9 族有機金属フタロシアニンのホルムアルデヒド生成反応」、橋本 祥氏(群馬大学大学院理工学府)「リザーバー機構によるマクロリング Cu ポルフィリンの発光寿命の伸長化」、大塚敦史氏(北里大学大学院理学研究科)「ルテニウム錯体の光還元二量化反応と光化学的 CO<sub>2</sub> 還元反応における CO/HCOO<sup>-</sup>選択性」が選出された。受賞者には、本討論会を主催する複合系の光機能研究会の会長・富山大学大学院理工学教育部の柘植清志先生から賞状と副賞が贈られた。

今回は30回記念討論会となったため、例年にも増して多くの参加者にご参加いただいた。毎夜、熱い議論や懇談が行われ、とても充実した会となった。来年、第31回討論会は柘植清志先生のお世話で富山にて行われる。今後、本討論会は益々発展することが期待される。(長谷川靖哉)

(討論会世話人:北海道大学・長谷川靖哉、北川裕一、30回記念講演会事業計画担当:東京大学・石井和之、大阪大学・末延知義、長崎大学・作田絵里、東京理科大学・湯浅順平)

■複合光・夏の学校開催報告

第30回配位化合物の光化学討論会終了後、第14回夏の学校をかんぼの宿・小樽で開催致しました。今年度は15研究室から博士課程学生5名、修士課程学生19名の計24名(男子18名、女子6名)が参加致しました。テキスト作成及び当日の講義を行っていただく講師の先生には、野崎浩一先生(富山大学)と伊藤亮孝先生(高知工科大学)にお願いし、錯体化学に密接に関わる群論と錯体の励起状態のダイナミクスについて講義していただきました。講義は非常に大盛況で、学生からの積極的な質疑が飛び交い有意義な時間を過ごすことができました。また、親睦会では他大学のひととの交流を深めることができ、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)



講義中の様子(上:野崎先生、下:伊藤先生)

■ 43rd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2018) セッション開催報告(S07)

ICCC2018 (2018年7月30日~8月4日、仙台国際センター)において、S07 "Molecular catalysts for CO<sub>2</sub> fixation / reduction"と題するセッションを開催しました。セッションは主に、金属錯体あるいは有機金属化合物をベースとする分子触媒を用いた (1) 電気化学的 CO<sub>2</sub>還元反応、(2) 光化学的 CO<sub>2</sub>還元反応、(3) CO<sub>2</sub>固定化反応の3つの分野に分類され、Keynote Speakersとして Marc Robert 先生(パリ第7大学、France)、石谷 治 先生(東工大)、岩澤 伸治 先生(東工大)に、各分野における近年の動向と最新の研究成果を織り交ぜてご講演いただきました。また、フランス、アメリカ、オーストラリア、日本、スペイン、台湾、イタリア、ドイツ、中国、韓国、イギリスの11カ国から参加いただき、最新の研究成果を口頭ならびにポスター発表していただき、活発な議論がなされました。本セッションでは、Frontiers in Chemistry (IF 4.155)に特集号を発刊する予定です。セッション講演者以外の方にもぜひご投稿いただけるようお願い申し上げます。(石田 斉)



講演者の先生方

【概要】

日時: 2018年8月3日(金) 9:40~18:05

会場: 仙台国際センター 大ホール(MH会場)

オーガナイザー: 石田 斉(北里大学)、竹田浩之(東京工業大学)、Charles Machan (バージニア大学, USA)、藤田 恵津子(ブルックヘブン国立研, USA)、Erwin Reisner (ケンブリッジ大学, UK)、Ho-Jin Son (高麗大学, 韓国)

Frontiers in Chemistry

Research Topic: Molecular Catalysts for CO<sub>2</sub> Fixation/Reduction (Topic Editors: Hitoshi Ishida, Charles Machan, Marc Robert, Nobuharu Iwasawa)

Submission Deadlines: 10 October 2018 (Abstract), 30 January 2019 (Manuscript)

<https://www.frontiersin.org/research-topics/8492/molecular-catalysts-for-co2-fixationreduction>

■ 43rd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2018) セッション開催報告 (S36)

"S36-Rising stars in coordination chemistry"と題したセッションを開催しました。全 13 カ国から集まった(おおよそ)35 歳以下の若手研究者 46 名(当日キャンセルを含まず)が、2日半という ICCC2018 でもっとも長いセッションの中で講演しました。他のセッションとは違い全ての講演を 20 分間(質疑応答を含む)の口頭発表とし、27 名の学生・ポストクを含む世界中の新進気鋭の若手研究者の講演と、国の壁を越えた熱い議論によって研究者同士の親睦を深めることができました。また、後援いただいた RSC の方々には論文投稿・発表に関する参加者からの質問を受ける時間を設けていただきました。(伊藤亮孝)



白熱した議論の様子

【概要】

日時:平成 30 年 7 月 31 日 8:30-同 8 月 2 日 12:00

会場:仙台国際センター 小会議室 2(C2 会場)

オーガナイザー:酒田陽子(金沢大学)、草本哲郎(東京大学)、吉成信人(大阪大学)、大谷亮(熊本大学)、伊藤亮孝(高知工科大学)、Wei-Xiong Zhang (Sun Yat-Sen University, China)、Kenneth Hanson (Florida State University, USA)、Dawid Pinkowicz (Jagiellonian University in Krakow, Poland)、Tsai-Te Lu (National Tsing Hua University, Taiwan)

後援:錯体化学若手の会、Dalton Transactions(RSC)

■青山学院大学理工学部化学・生命科学科の石井あゆみ氏が4月に桐蔭横浜大学大学院工学研究科・特任講師(JST さきがけ専任研究員)に昇任しました。



■北海道大学工学研究院応用化学部門の中西貴之氏が4月に東京理科大学基礎工学部材料工学科・講師に昇任しました。



■東京理科大学基礎工学部材料工学科講師の中西貴之氏が5月に日本希土類学会・足立奨励賞を受賞しました。



■筑波大学数理物質科学研究科化学専攻教授の小島隆彦氏が7月に平成30年度錯体化学会・学術賞を受賞しました。



## 今後の予定

第31回配位化合物の光化学討論会

日時:平成 31 年 8 月 3-5 日(土-月)

会場:金太郎温泉・魚津市

## 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、会員の受賞や異動等)の掲載を希望される方は、事務局 ([fukugo8th-contact@chem.titech.ac.jp](mailto:fukugo8th-contact@chem.titech.ac.jp))までご連絡下さい。

発行: 複合系の光機能研究会 第 8 期 代表 柘植 清志

ニュースレターNo.7 編集委員:柘植 清志、岩村 崇高、佃 俊明、竹田 浩之、中村一希、小林 厚志

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