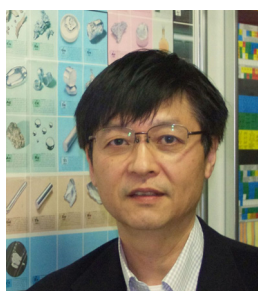


複合系の光機能研究会 ニュースレター

多くの元素に目を向けよう

坪村 太郎(成蹊大学・教授)



本年は IYPT2019。化学研究にかかわっておられる方はもちろんご存知でしょうが、1869年に Dmitri Mendeleev が周期表を提言してから 150 年の記念の年です。

ごく最近ヘリウムが入手困難な事態となっており、多くの科学研究がストップしかねない事態となっています。皆さんの研究室でもお困りかもしれません。物理学者の研究によれば、ビッグバンの 3 分後に存在した原子核は水素が 90% でヘリウムが 10% であったそうです。現在の宇宙の元素の存在比は水素とヘリウムがそれぞれだいたい 90% と 10% で、その他の元素すべて合わせても 1% に満たない程度らしいのです。宇宙では山ほどあるヘリウムが調達困難なのは誠に皮肉な話です。

さて、多くの先人の努力で我々は様々な元素単体

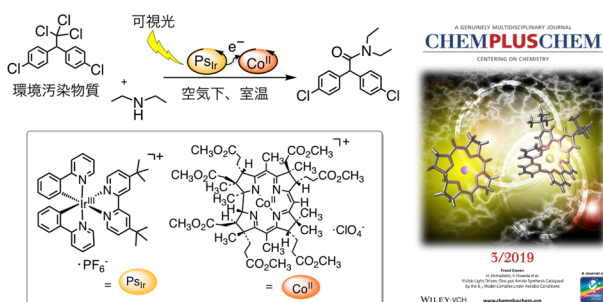
やそれらの化合物を(お金を出せば)入手できるようになっています。特に貴金属類は光化学の分野でも大きな役割を果たしてきました。読者の皆さんもそのような貴金属類にお世話になっている方は多いでしょう。しかし白金族は多い元素で年間 300t 程度、イリジウムは 10t 程度が全世界で生産、回収されている規模であり、ちょっとしたことで入手できなくなる可能性は十分にあります。

つい 20 年ほど前までは発光する錯体と言えばルテニウムと白金などごく一部の貴金属種の化合物しか知られていなかったのですが近年には銅をはじめ多くの金属種が研究されるようになりました。しかし世界的に見てもイリジウムがいいといえば皆イリジウムを研究し、銅がいいとなると銅に皆が殺到する傾向があります。ぜひ(特に若い皆さんは)メンデレーエフ先生に思いをはせて周期表を眺め、多くの元素の化合物に目を向けていこうではありませんか。

今回の複合光ギャラリー

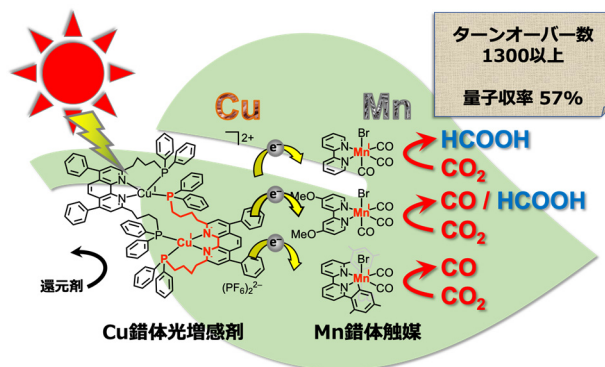
■九州大学・鳥越恒らは、空気下室温において、環境汚染物質からファインケミカルを合成するという、新しいコンセプトに基づく光駆動型物質変換反応の開発に成功しました。再生可能な光エネルギーを駆動力とするクリーンな有機合成への展開が期待されます。

H. Tian, H. Shimakoshi, T. Ono, Y. Hisaeda, *ChemPlusChem*, **2019**, *84*, 237 (Front cover).



■東京工業大学 竹田浩之(現:大阪市立大学)・石谷治らは、Cu(I)錯体光増感剤と、Mn(I)錯体触媒との組み合わせにより、高効率に CO₂ 還元光触媒反応が進行することを見出しました。第一遷移金属元素を用いた高効率光触媒反応系として注目されます。

H. Takeda, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, *140*, 17241.



光エネルギーを化学エネルギーとして蓄える 精密有機合成を目指して: 水素マネジメント

名古屋大学物質科学国際研究センター・教授 斎藤 進



研究概要:

熱力学的に安定なものから不安定な物質を自在に精密合成することは、有機合成化学者の夢である。有機化学者は多くの場合、熱エネルギーを活用し、(金属)塩廃棄物を副生させながら化学反応をダウンヒル(発エルゴンの反応: $\Delta G < 0$)にして所望の有機物質を得てきた。化学反応式の右辺(生成物側)に書く廃棄物は無駄なコストである。このコスト形成中に生じるエネルギーが反応外に放出されるために左辺から右辺への反応が円滑に進行する。しかし今後はコストを出さないアップヒルの反応(吸エルゴンの反応: $\Delta G > 0$)が理想的だろう。そのような観点で例えば半導体光触媒を用いる「安定なアルコールから不安定なアルデヒドと水素を形成させる」研究を行ってきた(図1) [1]。

半導体光触媒が光を吸収して励起電子(e^-)とホール(h^+)に分離した状態が起こる原理はよく知られている。有害な有機化合物を h^+ によって無害な CO_2 まで分解する光触媒反応は強い酸化力としての h^+ に焦点があった。しかしこれでは有用な有機物質合成には利用しにくい。我々の興味はむしろ「中途半端な h^+ の酸化力の制御」にある。これまでに Ru/SrTiO₃:Rh を可視光 ($\lambda > 400 \text{ nm}$) 照射下で用い、アルコール(RCH_2OH)の C-H および O-H 結合を酸化的に切断し C-O 単結合を C=O 二重結合に変換すると同時に活性な H 原子を作り、これを H-H 結合として貼り替えることに成功した($\Delta G > 0$)。この際、R 基にある様々な官能基が酸化も還元もほぼ全く受けないため有機合成的価値は高い。

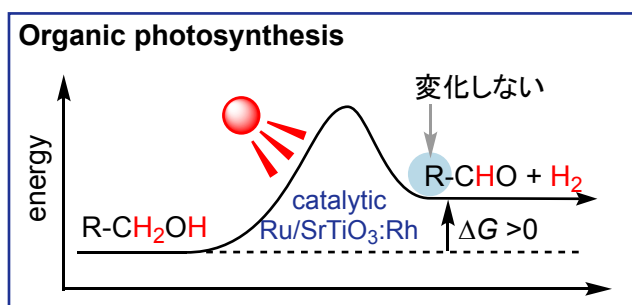


図1 $\Delta G > 0$ の精密有機合成反応

最近の研究成果:

Ru/SrTiO₃:Rh を Pd/TiO₂ に変えれば近紫外光 ($\lambda = 300\text{--}470 \text{ nm}$) 照射下、メタノール CH_3OH から同様に得られる活性 H 原子をアリルアルコール類の C-O(H) 結合切断(加水素分解)に使うこともできる(図 2a) [2]。興味深いことに、アリルアルコールの C-O(H) 結合が完全に消費されるまで C=C 二重結合は H 原子で還元されない。アルコール由来の活性 H 原子は C=N 二重結合にも容易に付加し高級アミンが得られる(図 2b)ことから、医農薬品合成の最終ステップに半導体光触媒反応は利用できる [3]。もともとアミン窒素の n 電子はアルコール酸素の n 電子よりも HOMO が高く活性なため h^+ による酸化は容易なはずだが、アミン存在下でもアルコールが優先的に酸化(脱水素)される点は半導体固体表面に特徴的な反応である。アルコールが反応溶液中に無ければ予想通り、単色 LED 光 ($\lambda = 365 \text{ nm}$) 照射下でも、1 級アミンの酸化(脱水素化)は円滑でイミン形成後、 NH_3 放出を伴う 2 級アミンの生成が有機合成で十分に使えるレベルにまで来ている(図 2c) [4]。

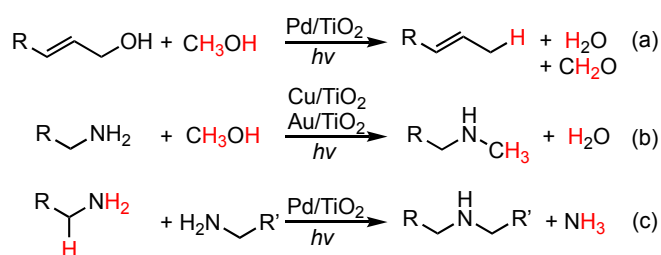


図2 H 原子を切りとり貼り替える有機合成

文献:

- [1] Z. Liu, J. Caner, A. Kudo, H. Naka, S. Saito, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 9452. [2] Y. Takada, J. Caner, H. Naka, S. Saito, *Pure Appl. Chem.* **2018**, *90*, 167; *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 18025. [3] L.-M. Wang, Y. Morioka, K. Binder, A. E. H. Wheatley, S. Saito, H. Naka, *Sci. Rep.* **2018**, *8*:6931; L.-M. Wang, K. Jenkinson, A. E. H. Wheatley, K. Kuwata, S. Saito, H. Naka, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2018**, *6*, 15419. [4] L.-M. Wang, M. Arisawa, S. Saito, H. Naka, *Org. Lett.* **2019**, *21*, 341.

多形依存性を示す 励起状態プロトン移動(ESIPT)型発光

東京大学生産技術研究所・助教 務台 俊樹



研究概要:

構造式と同じ分子が固体中の分子配列の違い(結晶多形など)に依存した発光特性を示す「多形依存性発光」や、それが熱や圧力などの外部刺激で変化する「刺激応答性発光」は、化学合成によらない固体発光特性制御のプロセスとして注目され、近年さまざまな系が報告されている。

分子内水素結合を有する 2-(2'-hydroxyphenyl)imidazo [1,2-*a*]pyridine (2HP-IP)は、照射による励起状態分子内プロトン移動(excited-state intramolecular proton transfer, ESIPT)をおこし、励起 IPT 状態から ESIPT 発光を示す(図 1a)。我々はこれまでに、2HP-IP の高効率(量子収率 $\phi = 0.4-0.5$)の多形依存性 ESIPT 発光と、加熱による可逆的な刺激応答性発光を報告してきた [1]。また多形依存性発光を示す 2HP-IP の誘導体のうち、6-シアノ体は、黄、橙、赤の三色に発光する三種類の結晶を形成する希有な例であることを見出し、その刺激応答性と、ONIOM 法による軌道計算から超分子構造と発光特性との関連性について報告している [2]。

最近の研究成果:

時間分解過渡吸収スペクトル測定により、6-シアノ体の光励起ダイナミクス解析をおこなった(図 1b)。その結果、いずれの結晶中でも光励起にともない 0.3—0.8 ps でプロトン移動が起きることが分かった。さらに励起種(IPT*)が各結晶中で、構造の異なるヘテロエキシマー(IPT*と隣接 Enol 体との複合体)を 11—45 ps で形成することを明らかにし、これがそれぞれの結晶の ESIPT 発光種であると結論づけた(愛媛大学・朝日剛先生、石橋千英先生との共同研究成果)[3]。

ESIPT 発光を示すほとんどの分子は分子内水素結合を含む六員環を有し、より大きな環状体の効率よい ESIPT 発光の報告はほとんどない。我々は七員環を取りうる 2HP-IP の類似体のうち、8HP-IP と 8HT-IP が強い ESIPT 発光を示すことを見出した(図 2)。立体障害の大きな 8FHP-IP は分子内水素結合を形成せず、発光も弱かった [4]。現在、これら発光の多形依存性について検討を進めている。

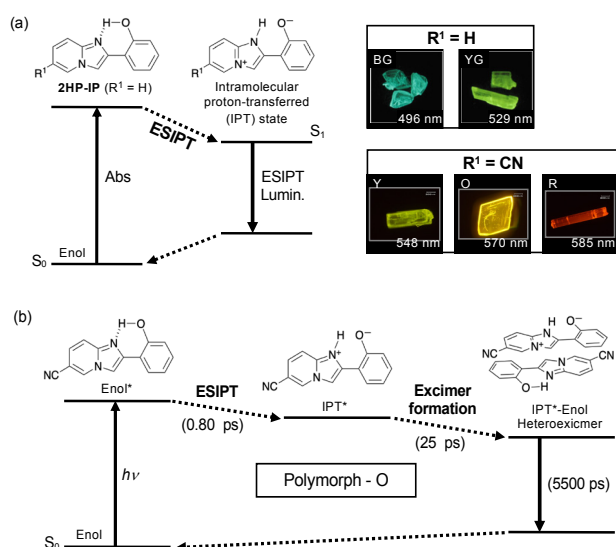


図1 (a) 2HP-IP および 6-シアノ体のエネルギーダイアグラムと多形依存性発光の写真。(b) 6-シアノ体の【結晶-O】の励起ダイナミクス。

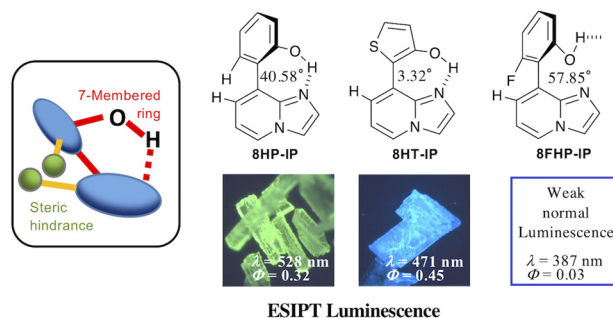


図2 8HP-IP、8HT-IP、8FHP-IP の結晶の発光

文献:

- [1] T. Mutai, H. Tomoda, T. Ohkawa, Y. Yabe, K. Araki, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 9522.
- [2] T. Mutai, H. Shono, Y. Shigemitsu, K. Araki, *CrystEngComm*, **2014**, *16*, 3890.
- [3] Y. Ishibashi, M. Murakami, K. Araki, T. Mutai, T. Asahi, *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 11224.
- [4] T. Mutai, T. Muramatsu, I. Yoshikawa, H. Houjou, M. Ogura, *Org. Lett.* **2019**, *21*, 2143.

複合光ニュース

■日本化学会春季年会特別企画「機能性をもつ柔らかな分子結晶の新展開」開催報告

3月に甲南大学で行われた日本化学会春季年会の特別企画シンポジウムとして「機能性をもつ柔らかな分子結晶の新展開」を開催しました。当日はあいにくの天気、最終日の午後という人が集まりにくい状況であったにもかかわらず、広い会場が一杯になるほど多くの方々に参加していただき活気のあるシンポジウムとなりました。本シンポジウムでは、加藤昌子先生が代表を務める新学術領域ソフトクリスタルに関連した話題を7名の先生方に提供していただきました。前半は、新しいソフトクリスタルの系というテーマでドナー・アクセプターやキラルな結晶系について、後半はソフトクリスタルの計測、理論というテーマで時間分解電子線回折、赤外分光や結晶計算についての講演がありました。タイトルどおり今後のソフトクリスタルの新しい展開に結びつくシンポジウムになったのではないかと思います。また本研究会のメンバーにも多数参加していただき、活発な議論をしていただいたことにも感謝いたします。

(企画責任者:九州大学 恩田 健)

【概要】

日時:平成31年3月19日(近)13:30から16:30

会場:甲南大学

<プログラム>

- 1) 趣旨説明 (九大院理) 恩田健、
- 2) D- π -A 型蛍光性色素のメカノフルオロクロミズムの解明とソフトクリスタル群の構築 (広島大工) 大山陽介
- 3) 結晶相転移によるキラリティーの発現とコントロール (奈良女自然) 松本有正
- 4) 単結晶多形変換とキラル情報伝搬 (東理大総合研究院) 黒田玲子
- 5) ソフトクリスタルの光誘起現象を超高速度時間分解電子線回折法で撮影する (岡山大院自然) 羽田真毅
- 6) 時間分解赤外分光を用いた柔らかい分子結晶における光機能の解明 (九大院理) 恩田健
- 7) ソフトクリスタルの結晶計算と多形転移解析の技術考 (豊橋技科大院工) 後藤仁志
- 8) 分子・分子性結晶の機能を解明するための計算化学ソフトウェアの利活用 (コンプレックス) 中山尚史

9) まとめ (北大院理) 加藤昌子



会場の様子

■第31回配位化合物の光化学討論会

第31回配位化合物の光化学討論会を金太郎温泉(富山県魚津市)にて開催致します。特別講演には西原寛先生(東京大学)、篠崎一英先生(横浜市立大学)を講師としてお迎えします。本年は宿泊形式での開催となりますので、会場内外でじっくり討論を行う事が出来ます。皆様のご参加をお待ちしております。

(世話人代表:富山大学 柘植清志)

主催:複合系の光機能研究会

共催:錯体化学会、光化学協会、日本化学会

会期:2019年8月3日(土)~8月5日(月)

会場:金太郎温泉(富山県魚津市天神野新 6000)

発表申込締切:6月14日(金)

事前参加登録締切:6月14日(金)

予稿原稿締切:6月28日(金)[必着]

事前振込締切:6月28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:学部学生に容易に理解できる5分程度の序論を含む)、B:口頭発表(18分)、C:ポスター発表、D:招待講演

発表申込方法

以下の 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)優秀講演賞(A 講演対象、2019 年末(2019 年 12 月 31 日)の時点で満 36 歳に達していない学生または一般参加者に限る)、学生講演賞(学生に限る)、ポスター賞(学生に限る)の審査希望の有無、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、2泊3日の宿泊費・懇親会費を含む。()内は 6 月 28 日(金)を過ぎてからの金額。

宿泊・懇親会

金太郎温泉(富山県魚津市天神野新 6000)

参加登録方法

以下の 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 14 日(金)までにご登録ください。また、ゆうちょ銀行口座「配位光討論会」(郵便局から振り込まれる場合、口座番号 00760-2-44944、他銀行等から振り込まれる場合、振込先銀行名:ゆうちょ銀行、店名:〇七九店(ゼロナナキュウ店)、預金種目:当座、口座番号:0044944)へ 6 月 28 日(金)までにご送金下さい。

<申込・問合せ先>

〒930-8555 富山市五福 3190

富山大学理学部化学科 柘植 清志(世話人代表)

TEL: 076-445-6608 FAX: 076-445-6549

E-mail: tsuge@sci.u-toyama.ac.jp

HP: <http://haii-hikari.net/haiiko31/index.html>

■第 15 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:2019 年 8 月 5 日(月)13 時~6 日(火)12 時
(一泊三食合宿方式)

会場:呉羽ハイツ

住所:〒930-0142 富山県富山市吉作 4103-1

交通:富山駅よりハイツ専用バスで約 20 分
富山空港よりタクシーにて約 30 分

電話番号:076-436-0191

ホームページ:<http://www.kureha-heights.jp/>

講師:竹田浩之先生(大阪市立大学)、

中西貴之先生(東京理科大学基礎工学部)

内容:講義タイトルは、「光触媒反応の基礎と実験方法—金属錯体による CO₂還元反応を例として—」と「固体発光材料の発光原理と応用」で、半導体や配位化合物を用いた光触媒反応の応用研究に必要な基礎知識や希土類などの発光体の発光原理や固体発光材料への展開について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・問合せ先」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 21 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:7月19日(金)

<申込・問合せ先>

若手の会代表 高木 皇遥

E-mail: haiihikari.young@gmail.com

世話人:

若手の会代表:高木 皇遥(長崎大)

副代表:佐々木 陽一(九州大)

会計:斎藤大暉(東工大)

校長:野崎 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/coordphotochem/>) “夏の学校” 欄をご覧ください。

■国際シンポジウム ISF-3/ICARP2019、ISF-3-Young

2019年11月20日～24日 The 3rd International Solar Fuels Conference (ISF-3) 及び International Conference on Artificial Photosynthesis-2019(ICARP2019) を広島市にて開催致します。人工光合成、光合成、バイオ燃料の融合的研究を目指す国際会議です。

またそれに先立って、11月19日～20日に大学院生・若手研究者等を対象としたISF-3-Youngを開催致します。

皆様のご参加をお待ちしております。(沈 建仁)

【概要】

ISF-3/ICARP2019

日時:2019年11月20日～24日

会場:広島コンベンションホール (広島県広島市)

ISF-3-Young

日時:2019年11月19日～20日

会場:JMSアステールプラザ(広島県広島市、予定)

TOPICS

- ・水の酸化、 H_2 生成、および CO_2 還元等を目指した人工光合成システム
- ・分子光触媒および半導体光触媒
- ・光の捕集および光化学的電荷分離

・自然の光合成のメカニズム

・光合成とバイオマスエネルギーからのバイオ燃料

・光バイオ反応器

・光電気化学と光生物学

プログラムはホームページにて公開予定です。

<http://photoenergy-conv.net/ICARP2019/index.html>

■錯体化学会第69回討論会 企画シンポジウム

「Design and construction of photoresponsive inorganic/organic molecular systems」

会期:2019年9月21日(土)

会場:名古屋大学東山キャンパス

開催責任者:平原将也(防衛大応化)、滝沢進也(東大院総合)、北川裕一(北大院工)

■東京工業大学理学院化学系の竹田浩之氏が4月に大阪市立大学人工光合成研究センター・特任准教授に昇任しました。



■北海道大学大学院工学研究院の北川裕一氏が4月に北海道大学化学反応創成研究拠点(WPI-ICReDD)北海道大学工学研究院兼任・特任講師に昇任しました。



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、会員の異動等)の掲載を希望される方は、事務局(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

企画担当：恩田 健(委員長)、大月 穰、佐藤俊介、山内幸正

編集担当：柘植清志、石井あゆみ、西川道弘

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