

複合系の光機能研究会 ニュースレター

(イチローのスピーチを聞いて)

篠崎 一英(横浜市立大学大学院生命ナノシステム科学研究科・教授)



2025 年 7 月、イチローは米国ニューヨーク州クーパーズタウンで MLB 殿堂入りスピーチを行いました。19 シーズンに亘り活躍し輝かしい成績を残せたのは、プロフェッショナルとしての意識の高さとた

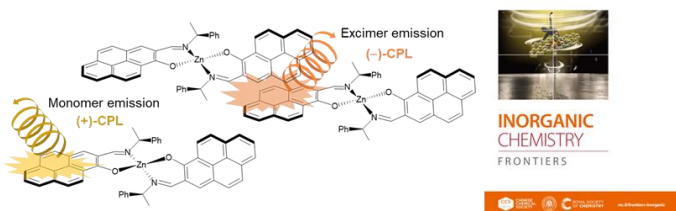
ゆまぬ日々の努力の賜物であったことを聞くと、自分を顧みたときに地に足をつけた地道な研究がとても大切であることを痛感します。スピーチの途中、メジャーリーグへの扉を開いてくれた野茂英雄さんに「野茂さん、ありがとう」と日本語で感謝の言葉を述べたことが印象的です。開拓者としての野茂のおかげで、イチロー、松井、そして大谷らが MLB へチャレンジすることができ、日本の野球が MLB で通

用することが示されました。イチローのスピーチは、我々の研究においても、地に足をつけた研究姿勢と、勇気を出して未踏の地へ足を踏み出すことの重要性を訴えているようでした。我々が携わってきたりん光性金属錯体の地道な基礎研究は、発光材料の発光効率・色純度向上や新たな発光材料探索の指針となり、有機 EL 発光材料開発を牽引しました。現在ではりん光が酸素に消光することを利用した PDT など医療への応用研究や金属錯体の近赤外発光を利用した生体内イメージングへの応用研究へと展開されつつあります。これまでに研究対象として扱ってこなかった細胞や生物を対象とする未開拓領域での研究が急速に広まっています。今後、生体内という特殊な環境での光励起状態に対する基礎研究が、重要になってくるのではないのでしょうか。

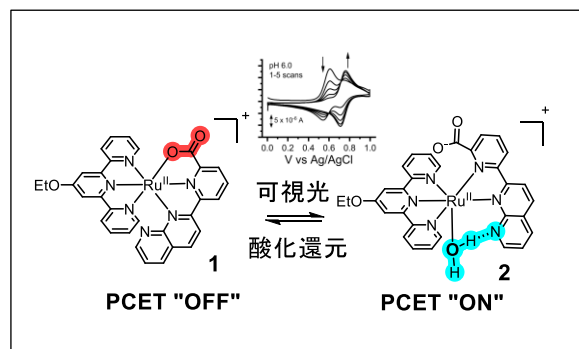
複合光ギャラリー

■日本大学 池下雅広らはピレン骨格を有する亜鉛錯体を合成し、希薄溶液中において冷却に伴う円偏光発光 (CPL) 強度の増強に成功しました。さらに、固体状態では、溶液状態とは符号の異なる CPL シグナルが確認され、単一分子プラットフォームにおける多様な外部環境応答性を実証しました。将来的にはセンサー材料やセキュリティ機能を備えた新規材料への応用が期待されます。

M. Satake, M. Ikeshita, D. Suzuki, Y Imai, T. Tsuno, *Inorg. Chem. Front.* **2025**, *12*, 4769–4775 (Front Cover, 2025 Inorganic Chemistry Frontiers HOF articles).



■大阪工業大学 平原将也らは 光とレドックス刺激に応答して構造が変化する金属錯体分子スイッチを報告しました。この分子スイッチは外部刺激に応答してプロトン共役電子移動(PCET)のオン・オフ制御することができ、触媒・材料への応用が期待できます。R. Mishra, Y. Matsuzaki, K. Taniguchi, Y. Yane, M. Kondo, S. Masaoka, M. Hirahara*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2025**, DOI: 10.1002/anie.202514500



〈第 36 回配位化合物の光化学討論会 優秀講演賞および ChemCommun 賞受賞報告〉

架橋配位子による空軌道配向制御を基軸とした 12 族金属多核錯体の可視光機能開拓の研究

東京大学 生産技術研究所・助教 和田 啓幹



研究概要:

d ブロック元素を中心金属とする金属錯体は、可視光応答性を示す機能性材料として精力的に研究されてきた。特に、d 軌道の電子遷移に起因して可視光を吸収し、その吸収に対応した多彩な色調を示すことが特徴であり、可視光機能材料として幅広く応用されている。一方、12 族元素の典型である Zn(II) 錯体は、 d^{10} 電子配置と安定な d 軌道エネルギー準位を有するため、例外的に可視光応答性に乏しく、可視光機能材料としての展開は限定的であった。こうした背景のもと、我々は Zn の空軌道を活用する独自の分子設計戦略を提案し、可視光応答性 Zn 錯体の創出に取り組んできた。[1,2]本稿ではその一部を紹介する。

最初に我々は Zn 二核錯体に注目した。2 種類の異なるケイ素架橋配位子を用いて Zn 二核錯体 1 および 2 を合成したところ、1 は無色化合物、2 は黄色化合物として得られた。単結晶 X 線構造解析の結果、1 は Zn–Zn 間距離 ($d_{\text{Zn-Zn}}$) が約 5.72 Å と長いのに対し、2 では約 2.93 Å と Zn–Zn 間の van der Waals 接触距離よりも十分に短く、Zn–Zn 間に軌道相互作用が期待された (図 1)。実際 DFT 計算により、1 では LUMO が一つの Zn 原子上に局在化する一方、2 では Zn 二原子に非局在化することが示され、低エネルギーな σ 結合性の空軌道の形成により、2 のみ可視光吸収を示すことが明らかとなった。この現象は Zn と同族の Cd 二核錯体でも同様に観測されている。[3]

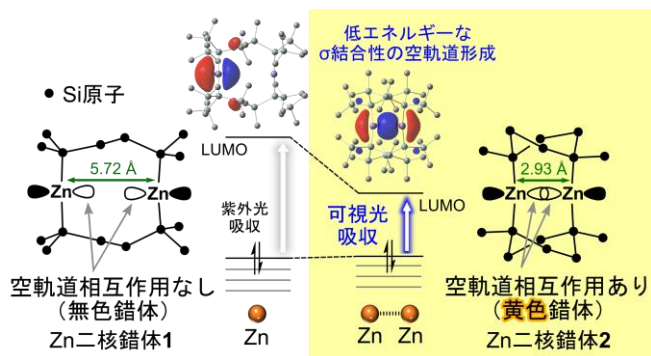


図 1 Zn 二核錯体 1 および 2 における Zn–Zn 空軌道相互作用と吸収特性の変化を表す模式図

これらの知見を通じて明らかになったのは、空軌道相互作用の本質的な特異性である。一般的な金属間相互作用が電子的引力によって形成されるのに対し、空軌道間の相互作用にはそれが介在しない。そのため、空軌道相互作用を有効に活用するには、本研究のように、Zn の空軌道配向を軸とした原子の空間配置の精緻な制御が不可欠であり、適切な架橋配位子および錯体の設計が鍵となる。

最近の研究成果:

本研究を皮切りに、配位子を含めた金属周辺環境を適切に制御することで、12 族金属多核錯体が多様な可視光応答性を示すことを見出し、第 36 回配位化合物の光化学討論会にて報告した。紙面の都合上、詳細は割愛するが、例えば Zn 二核錯体では、対面する Si–Zn–Si 結合の配座制御により吸光係数が変調されること、さらに Zn 三核クラスターでは、トポロジーの異なる結合性空軌道の形成に基づき、吸収波長の変調や特異的な原子認識に由来する可視光機能が発現することを見出している。

さらに最近では、多核錯体に限らず、空軌道を利用した可視光応答性 Zn 単核錯体の構築にも取り組んでおり、同討論会にて D2 の岩本が報告した。大変光栄なことに、和田が本稿の内容にて優秀講演賞、Oral Presentation Prize from Chemical Communications を、岩本が学生講演賞、BCSJ Award for Oral Presentation をいただいた。この場をお借りして審査員の方々に厚く御礼を申し上げるとともに、今後も皆様のご期待に応えうる Zn の光機能開拓研究を展開していきたい。また、本稿執筆の機会をいただいた複合系の光機能研究会の先生方にも深く感謝申し上げます。

文献:

- [1] Y. Wada, T. Maruchi, R. Ishii, and Y. Sunada, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, 62, e202310571.
- [2] Y. Wada, and Y. Sunada, *ChemPlusChem* **2024**, 89, e202400306.
- [3] Y. Wada, E. Matsuo, and Y. Sunada, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2025**, 28, e202400666.

〈第 36 回配位化合物の光化学討論会 学生講演賞および BCSJ 賞受賞報告〉

亜鉛-カルベン炭素上に形成される π 結合性の空軌道を 鍵とした可視光応答性亜鉛錯体の開発

東京大学大学院工学系研究科 岩本 秀光



この度は第 36 回配位化合物の光化学討論会において、学生講演賞ならびに BCSJ Award for Oral Presentation を頂き、大変光栄に存じます。講演賞審査員の皆様、ならびに本レター執筆の機会を賜りました複合系光機能研究会の諸先生方に深く感謝の意を表します。

本発表では、亜鉛-カルベン炭素上に形成される π 結合性の空軌道を鍵とした可視光応答性亜鉛錯体の開発とその可視光機能について報告しました。ビアリール亜鉛骨格と、カルベン配位子を適切に組み合わせることで、亜鉛-炭素上に低エネルギーな π 結合性の空軌道形成とそれに基づく可視光吸収の発現が可能であることを見出しました(図 1)。さらに、多様なカルベンおよびビアリール配位子の組み合わせに応じた、錯体の可視光物性の変調についても

報告しました。今後も、今回の受賞を励みにさらなる研究成果の発展に向け精進していく所存です。また、日頃からご指導いただいている砂田祐輔教授・和田啓幹助教をはじめ、光物性測定において御助力頂きました東京大学滝沢進也助教、および本研究に携わる皆様に心より感謝申し上げます。

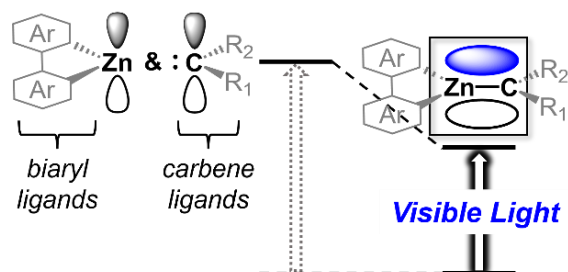


図 1. π 結合性の空軌道形成と可視光吸収の概念図

〈第 36 回配位化合物の光化学討論会 学生講演賞受賞報告〉

正八面体型 $[\text{Mo}_6\text{I}_8\text{Y}_6]^{2-}$ クラスターの 光励起三重項状態に関する研究

東京大学生産技術研究所 楊川 博久



6 核正八面体型 Mo クラスタは、非常に強いリン光を示し、その大きなスピン軌道相互作用に由来したリン光ブロープや光線力学療法(PDT)などへの応用が期待されています。^[1]したがって、Mo クラスタの励起三重項状態における、光学的特性の更なる調査及び電子構造の詳細な解明が求められていました。本研究では、正八面体型 Mo クラスタ-1-3 ($[\text{Mo}_6\text{I}_8\text{Y}_6]^{2-}$ 、図)の励起三重項状態の電子構造について、MCD (Magnetic circular dichroism) と MCPL (Magnetic circular polarized luminescence) 分光法、さらに量子化学計算を用いて詳細に調査しました。

本研究により、Mo クラスタの励起三重項状態において初めて MCD と MCPL の観測に成功しました。また、Mo クラスタの縮退した励起状態における軌道角運動量およびスピン軌道相互作用を評価することで、励起三重項状態の MCD・MCPL 特性を解析しました。

今回の受賞に際しまして、日頃よりご指導いただきました東京大学石井教授、そして研究室のメンバーに深く感謝申し上げます。そして、共同研究を通して多くのアドバイスを頂きました、北海道大学の長谷川教授、北川准教授、富川氏と、チェコ科学アカデミーの Lang 教授、Kirakci 氏に深く感謝致します。

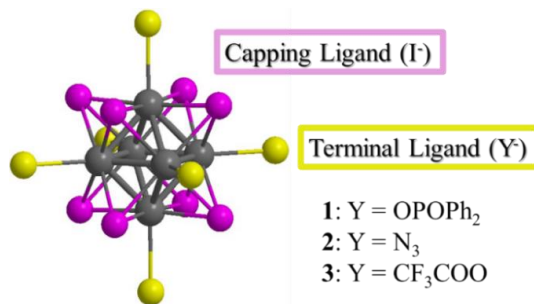


図. Mo クラスタ-1-3 の分子構造

文献: [1] K. Kirakci, M.A. Shestopalov, K. Lang, *Coord. Chem. Rev.* **2023**, 481, 215048.

<第 36 回配位化合物の光化学討論会 学生講演賞受賞報告>

金(I)チオラート配位高分子の光励起状態における 金原子間結合形成ダイナミクス

富山大学大学院理工学研究科 塩澤 阜吉



この度は、第 36 回配位化合物の光化学討論会において学生講演賞を賜り、大変光栄に存じます。この栄誉を糧に、さらなる研究の深化を目指してまいります。

本発表では、金(I)チオラート配位高分子(AuSR)が示す特異な発光物性の解明を目的に行った研究成果を報告いたしました。AuSR は紫外域に吸収帯を持ち、近赤外領域に発光を示します(図1)。ストークスシフトが非常に大きいにもかかわらず、発光スペクトルはシャープであることから、基底状態とは異なる構造を持った化学種から発光していることが示唆されます。結晶構造が報告されている置換基 R が Phenyl である AuSR についてフェムト秒時間分解発光測定と第一原理分子動力学計算(AIMD)を検討したところ、励起後 1 ps 以内に金原子間の結合形成を伴う構造変形が起きることが明らかになりました。この変形によって生じる化学種が近赤外発光種であると考えています(図2)。

この度の受賞にあたり、日頃の研究および本研究に関してご指導いただきました野崎浩一教授、岩村宗高講師、高梨司助教に深く感謝申し上げます。

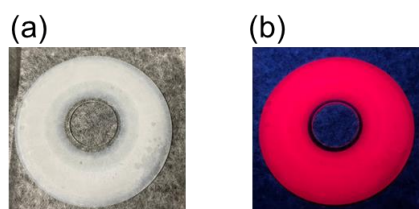


図1 AuSR (R = Ph)の微結晶薄膜(a)とUV 照射(b)の写真

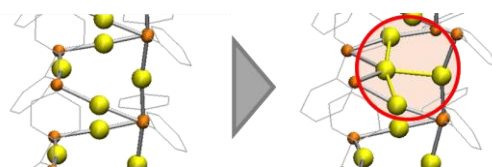


図2 左 : AuSR (R = Ph)の結晶構造、右 : AIMD より示された近赤外発光種の構造(黄 : Au、橙 : S)

<第 36 回配位化合物の光化学討論会 ポスター賞および RSC JMCA 賞受賞報告>

高対称型キラル Eu 錯体膜が示す強い円偏光発光の機構 探索とセキュリティペイントへの応用

北海道大学大学院総合化学院 小泉 薫



この度は、第 36 回配位化合物の光化学討論会にてポスター賞ならびに Poster Prize from Journal of Materials Chemistry A をいただき大変光栄に思います。本発表では、2 種の高対称型キラル Eu 錯体(図 1 錯体 A、錯体 B)が集積した膜の円偏光発光特性について報告しました。錯体の結晶性を下げるために錯体 A と B の混合溶液を用いてキャスト法により膜を作製しました(図 2)。この混合膜(錯体 A:錯体 B = 1:2)は、今まで報告されてきたキラル薄膜の中で最も高い g_{CPL} 値を示すことが明らかとなりました。また、このキラル薄膜を母体として左円偏光検出と右円偏光検出の違いに基づく発光色変化を実証することに世界で初めて成功しました。

今回の受賞に際しましてご指導いただきました北川裕一

准教授、長谷川靖哉教授、ワンメンフィ助教ならびに修士 2 年の滝沢諒平さんをはじめとした研究室のメンバー、そして本学会を運営していただいた皆様に心より感謝申し上げます。今後も本賞を励みに精進していく所存です。

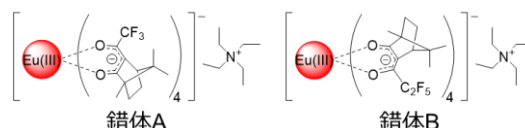


図 1. 高対称型キラル Eu 錯体の分子構造

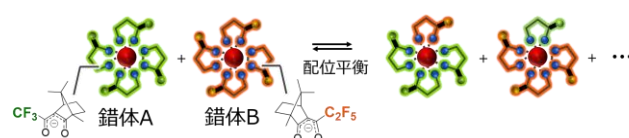


図 2. 溶液中における錯体 A、B の配位平衡の様子

<第 36 回配位化合物の光化学討論会 ポスター賞受賞報告>

共焦点レーザー顕微鏡を用いた $[\text{Pt}(\text{CN})_2(\text{H}_2\text{dcbpy})]$ 結晶 のメカノクロミズム挙動の解析

東京大学生産技術研究所 久山 耕平



この度は第 36 回配位化合物の光化学討論会においてポスター賞をいただき、大変嬉しく光栄に存じます。今回の受賞を糧に、今後も日々の研究活動に邁進していきます。また、ポスター審査員の先生方に、深謝の意を表します。

本研究では、特異なクロミズム挙動を示す $[\text{Pt}(\text{CN})_2(\text{H}_2\text{dcbpy})]$ 錯体を用い、擦るなどの機械的刺激により発光色が変わるメカノクロミズム現象を観測しました。共焦点レーザー顕微鏡を用いることで、一粒子ごとのミクロな変化過程を可視化することに成功しました。

本研究にてご指導を賜りました石井和之教授に深く感謝申し上げます。また共同研究でお世話になりました横浜国立大学大学院伊藤傑准教授、金沢大学重田泰

宏特任助教、関西学院大学加藤昌子教授に感謝申し上げます。

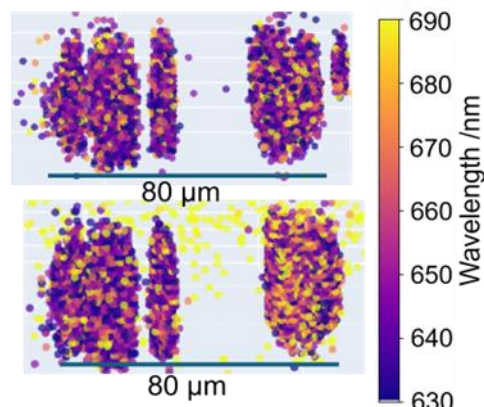
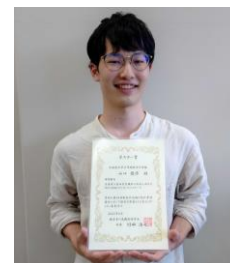


図 1. 各座標のピーク波長で表された粒子の三次元画像(回転前(上)、回転後(下)の画像)

<第 36 回配位化合物の光化学討論会 ポスター賞受賞報告>

高感度な感温発光機能の創出に向けた $\text{Tb}(\text{III})$ 錯体のトリプレットエスケープ

北海道大学大学院総合化学院 山口 優作



この度は、第36回配位化合物の光化学討論会においてポスター賞を頂き大変光栄に存じます。本発表では、 $\text{Tb}(\text{III})$ から β -ジケトン(hfa)配位子へのエネルギー移動を示す $\text{Tb}(\text{III})$ 錯体の高感度な感温発光機能を創出するトリプレットエスケープについて報告しました(図1)。 $\text{Tb}(\text{hfa})_3$ ユニットと $\text{Nd}(\text{hfa})_3$ ユニートを架橋配位子で連結した Tb-Nd 二核錯体において、 $\text{Tb}(\text{III})$ 発光寿命の温度に対する感度が $4.4\% \text{ K}^{-1}$ と希土類錯体の中で世界最大の値を示しました。時間分解発光分光と過渡吸収分光の結果より、hfa 配位子のトリプレットから架橋配位子を介した $\text{Nd}(\text{III})$ へのエネルギー移動(トリプレットエスケープ)の存在を明らかにしました。このトリプレットエスケープは、 $\text{Tb}(\text{III})$ に配位したhfa 配位子のトリプレットを短寿命化するため、これが高感度な感温発光機能の要因となったと考えられます。

今回の受賞に際しましてご指導いただきました北川裕一准教授、長谷川靖哉教授、ワンメンフィ助教、博士課程2年の中井拓真さん、東京科学大学の犬曲駿助教、そして研究室のメンバーや討論会を運営していただきました皆様に心より感謝申し上げます。

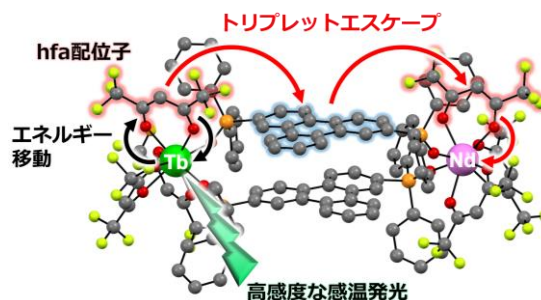


図1 Tb-Nd 二核錯体の構造と高感度な感温発光機能を創出するトリプレットエスケープ

〈第 36 回配位化合物の光化学討論会 ポスター賞受賞報告〉

Mg(II)ポルフィリン-Re(I)ビピリジントリカルボニル錯体 二元系による光化学的 CO₂ 還元反応

東京大学生産技術研究所 土屋 開



この度は、第 36 回配位化合物の光化学討論会においてポスター賞をいただき、大変光栄に思います。

既報の Zn ポルフィリンと Re 錯体触媒を直接連結した二元系では、トリエタノールアミン (TEOA) が、Re・Zn イオンの両方と相互作用することで触媒活性が飛躍的に向上することが知られています (図)^[1]。本研究では、TEOA がより配位しやすい Mg イオンを導入したポルフィリンと Re 錯体触媒からなる二元系による光化学的 CO₂ 還元反応について報告しました。ポルフィリンと Re 錯体部位の電位の制御が光触媒活性に影響すると考えられたため、Re 錯体のビピリジン部位に電子供与性メチル基を加えることで、著しい触媒活性の向上が観測されました。

今回の受賞に際しまして、日頃よりご指導いただきました東京大学石井教授、近畿大学倉持准教授、そして研究

室のメンバーに深く感謝申し上げます。本受賞を糧に今後も精進していく所存です。

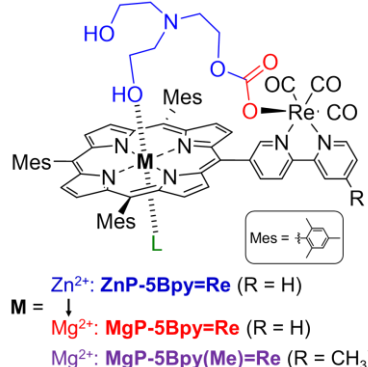


図. TEOA 存在下での予想される中間体

文献: [1] Y. Kuramochi, Y. Suzuki, S. Asai, T. Suzuki, H. Iwama, M. S. Asano, A. Satake, *Chem. Sci.* **2023**, *14*, 8743.

〈第 36 回配位化合物の光化学討論会 ポスター賞および CSJ CL YRA 受賞報告〉

卑金属種を活性中心とする共役系高分子光触媒による 可視光 H₂ 生成および CO₂ 還元

京都大学大学院工学研究科 佐竹 泰徳



この度は第 36 回配位化合物の光化学討論会においてポスター賞ならびに Chemistry Letters Young Researcher Award という栄えある賞を頂き、大変光栄に存じます。今回の受賞を大きな励みとし、今後も研究の発展に一層尽力いたします。

本研究では、共役系高分子と地球上に豊富に存在する Cu や Fe といった卑金属を組み合わせた光触媒系の開発に取り組みました。共役系高分子のみを用いた場合は H₂ 生成が進行した一方、溶液中に Cu²⁺イオンを添加すると H₂ 生成がさらに促進され、Fe²⁺イオンを添加すると CO₂ 還元が進行することを明らかにしました。さらに、Fe²⁺とともに補助配位子であるターピリジン (tpy) を共添加させると、CO₂ 還元物であるギ酸の生成量が約 2 倍に増加し、CO₂ 還元の選択性が向上することも見出しました。

末筆ではございますが、本研究ならびに発表にあたり、ご指導を賜りました阿部竜教授、中田明伸講師には深く感謝申し上げます。また、発表に際し、貴重なご意見を頂戴いたしました皆様にも、この場をお借りして心より御礼申し上げます。

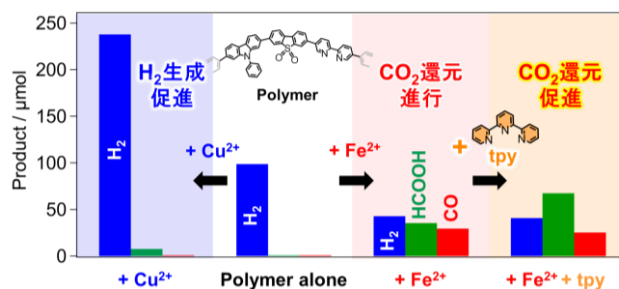


図1 共役系高分子光触媒に対する卑金属イオンおよび補助配位子の添加効果

複合光ニュース

【受賞】

■九州大学大学院理学研究院化学部門の宮田潔志准教授が2025年9月にAsian Young Scientist Awardを受賞しました。

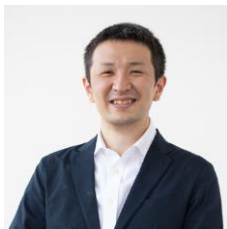
受賞題目:「The AYSF Committee acknowledges Miyata's contribution to the understanding of the photo-excited carrier dynamics in hybrid perovskites and would like to support his exploration in the direction of ultrafast spectroscopy for chemical reactions.」

<https://www.kyushu-u.ac.jp/en/notices/view/513/>



■東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻の山崎康臣講師が2025年9月に令和7年度 錯体化学会 研究奨励賞を受賞しました。

受賞題目:「遷移金属錯体を用いた光触媒的小分子変換反応の開発」



【昇任・異動】

■九州大学大学院理学研究院化学部門の山内幸正助教が2025年4月に九州大学高等研究院の准教授に昇任しました。



■第36回配位化合物の光化学討論会開催報告

第36回配位化合物の光化学討論会を、二泊三日の合宿形式で開催した。128名の方が参加し、特別講演2件、口頭発表25件、ポスター発表44件がなされた。

各賞受賞者の情報は、本号紹介記事を参照されたい。2日目のポスターセッション後には桂浜へのエクスカーションも実施した。スケジュールの都合上限られた時間だったものの、快晴の桂浜を楽しんでいただけた。コロナ禍前の2019年以来、6年ぶりの合宿形式での開催であり、「忘れ去られた文化」的な不安があったが、盛会のうちに終了することができた。共催・協賛いただいた団体・企業にこの場を借りて御礼申し上げる。次回の討論会は宮武智弘先生らのお世話で龍谷大学にて開催される。次回も是非ご参加いただきたい。

概要

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、高知工科大学総合研究所キラル光機能物性研究センター

協力:Royal Society of Chemistry、高知県観光コンベンション協会

会期:2025年8月5日(火)～7日(木)

会場:高知プリンスホテル(高知市)

特別講演:青木伸 教授(東京理科大学)「Post-complexation Functionalizationによる多様な金属錯体の設計・合成と生物化学への応用」、小島隆彦 教授(筑波大学)「金属錯体及び非平面型ポルフィリンを用いた光触媒反応」

世話人:伊藤亮孝、大谷政孝(高知工科大学)、仁子陽輔(高知大学)



集合写真

■第19回配位化合物の光化学夏の学校開催報告

討論会前日8月5日(月)の午後から、高知共済会館 COMMUNITY SQUARE にて夏の学校を開催し、学生を中心に27名が参加した。1日目は滝沢進也先生(東京大学)に「金属錯体を用いた一重項酸素発生」について、分子の電子状態を表す項記号に始まり錯体から酸素へのエネルギー過程、具体例とともに光増感剤として錯体をどう利用できるかについて詳細に解説いただいた。2日目は「光電気化学／分光化学と錯体」について数人ごとに分かれて学習内容をまとめるグループワークを行った。例年通り”数式”を用いてしっかりと基本を勉強し、質問や意見交換などの交流を通して配位化合物の光化学への理解を深める有意義な勉強会となった。



滝沢先生による講義の様子(上)と集合写真(下)

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 (contact@fukugo-hikari.org)までご連絡下さい。

発行: 複合系の光機能研究会 第11期 代表 竹田浩之

編集担当: 倉持悠輔、小澤弘宜

企画担当: 吉田将己、小川知弘

URL: <https://fukugo-hikari.org/organization.html>