

複合系の光機能研究会 ニュースレター

新しい複合系への挑戦のすすめ

恩田 健（九州大学理学研究院・教授）



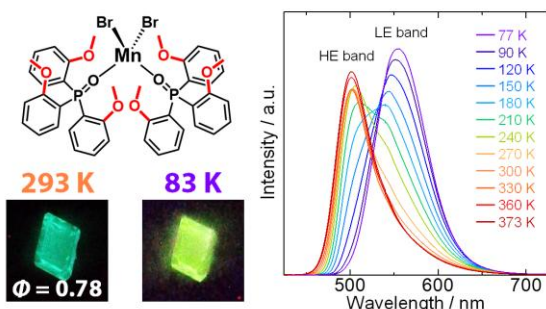
私が本会に入会したのが2014年、金属錯体の光化学過程を初めて測定したのが2010年頃でしたので、本会との縁は60歳を過ぎた私にとって比較的最近のことになります。それ以前は有機半導体の光誘起相転移、二酸化チタン光触媒反応の最初期過程、ゼオライト細孔内分子の振動誘起反応、二原子分子の高電子励起状態などの研究を行っていました。また最近も有機ELの発光過程や半導体-金属錯体複合体の光触媒過程などの研究も行っています。これらのテーマは一見バラバラのように見えますが、私の興味は学生時代から一貫して化学反応がどのようにして起こっているか、言い換えると、物質がどのようにして「化ける」という化学のもっとも基本的な問いにあります。また実はどのテーマも実験的、理論的な道具立てはだいたい共通してい

ます。実験の方はパルスレーザーを用いた分光測定、理論の方はフェルミの黄金則に基づく解析が主なものになります。後者の方はあまりなじみがないかもしれませんが、光化学で良く知られた指数関数的緩和、エネルギーギャップ則、マーカス理論、フェルスター機構等々は全てこの黄金則から導かれています。ただその中身を理解するには化学系学科ではあまり習わない行列力学、時間含む摂動論の知識が必要なので、この辺りをその入り口だけでも一度勉強してみることをおすすめします(本会夏の学校での講義を元にした拙著「化学の要点シリーズ 39 時間分解赤外分光」でも扱っています)。このように化学では見た目は違ってその根底にあるものは共通することが数多くあります。ですので若い人には一つの専門分野に留まらず、多くの新しい「複合系」の光機能の開拓、解明に挑戦して欲しいと思います。

複合光ギャラリー

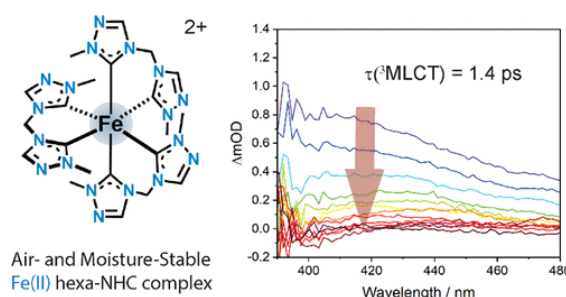
■大阪大学 吉田将己らは d-d 遷移(${}^4T_1(G) \rightarrow {}^6A_1$)に基づく強発光性やサーモクロミック特性を示すマンガン(II)錯体の分子設計に成功しました。持続可能な光機能材料の基盤として、また、d-d 遷移による発光の発現や制御の指針として、さらなる発展が期待されます。

M. Yoshida*, F. Zhang, K. Segawa, K. Komoda, K. Yuasa, H. Obata, N. Yoshinari, M. Kato*, *Adv. Opt. Mater.* **2025**, *13*, e02008.



■九州大学 小川知弘らは、Fe ヘキサ N ヘテロサイクリックカルベン錯体の二価種を安定に合成する分子設計とその励起状態特性を報告しました。[Ru(bpy)₃]²⁺の代替に向けて、強い配位子場を持ち安定な Fe(II)錯体を与える設計指針として、今後の進展が期待されます。

T. Wakabayashi, T. Ogawa*, T. Honda, K. Segawa, T. Mochimaru, T. Yoshida, K. Miyata*, K. Onda* *Inorg. Chem.* **2026**, *65*, 767–775



小分子に応答して光学特性が変化する 平面型白金(II)錯体会合体の研究

横浜市立大学理学部・助教 服部 伸吾



研究概要:

外部刺激や小分子に応答して、光学特性が変化するソフトクリスタルが、次世代分子結晶材料として注目されている。我々のグループではこれまで、Pt-Pt/ π - π 相互作用は刺激応答可能な準安定状態を取りうるとの予想の基、小分子に応答して光学特性が変化する平面型白金(II)錯体会合体に関する研究を行ってきた[1-4]。

CN基を有する $N^{\wedge}C^{\wedge}N$ 型白金(II)錯体[Pt(L)(CN)] (HL = 4,6-difluoro-1,3-di(2-(4-methyl)pyridyl)benzene) では、 $CHCl_3$ 蒸気に応答して固体色が紫色から赤色、発光色が不可視の近赤外から赤色へと変化するを見出した(図1上)[1]。X線単結晶構造解析により、赤色結晶は、 $CHCl_3$ 2分子がCN基と相互作用したPt-Pt二量体構造をとることが明らかとなった。一方、 CH_2Cl_2 蒸気にさらすと固体色は紫色から青色へと変化する、発光波長は長波長シフトすることが分かった。PXRDより、 $CHCl_3$ 蒸気にさらしたものは結晶構造が異なることが明らかとなった。

OH基を有する $N^{\wedge}C^{\wedge}N$ 型白金(II)錯体[Pt(L¹)(OH)]²⁻ (HL¹ = 1,3-di(5-carboxy-2-pyridyl)benzene)では、塩基性水溶液に CO_2 ガスバブリングすると、溶液色が黄色から青緑色へと変化するを見出した(図1下)[2]。 CO_2 ガスバブリング前は、 π - π^* /MLCT遷移に由来する吸収帯が400 nm付近に観測された一方、 CO_2 ガスバブリング10秒後には、400 nm付近にあった吸収帯のピークは短波長シフトし、600 nm付近に二量体に由来する吸収帯が観測された。30秒後には、600 nm付近の吸収帯は減少し、700 nm付近と1150 nm付近に新たな吸収帯が観測された。X線単結晶構造解析により、中間体の構造と考えられる赤色結晶は CO_3^{2-} が白金に架橋配位したPt-Pt二量体であることが明らかとなった。青緑色結晶はX線単結晶構造解析が困難であったが、元素分析より $Na_3[Pt_2(L^2)(CO_3)] \cdot 6H_2O$ (HL² = 1,3-di(5-carboxylate-2-pyridyl)benzene)であることが示唆された。 $[Pt(L^2)(CO_3)]^{3-}$ の吸収スペクトルの時間変化を速度論解析と特異値分解を行うことにより、青緑色会合体が少なくとも32量体であることが示唆された。

最近の研究成果:

我々は最近、 $N^{\wedge}C^{\wedge}N$ 型白金(II)錯体の生体応用を検討しており、カチオン性白金(II)錯体[3]が、ヒト臍帯静脈上皮細胞に対して選択的光細胞毒性を示すことを明らかにした[4]。また、水溶液中で白金(II)錯体がpHや O_2 濃度に応答して会合状態と発光色が変わるを見出しており、今後バイオイメージングへの展開が期待できる。近赤外発光を示す白金(II)錯体に関する最近の動向については、文献[5]を参照されたい。

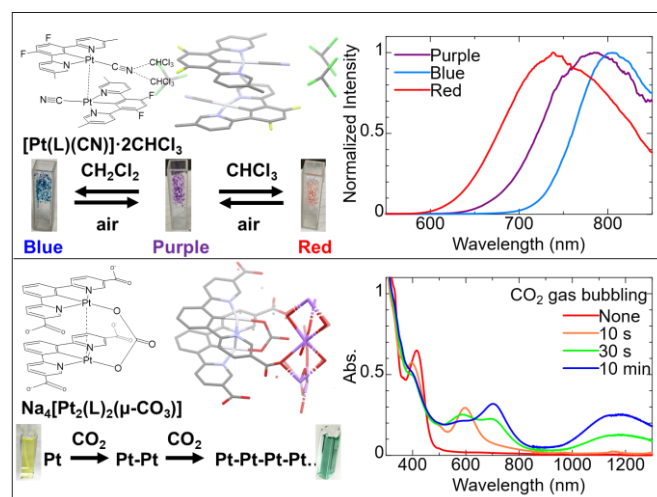


図1 小分子による白金(II)錯体会合体の光学特性変化

文献:

- [1] S. Hattori, T. Nakano, N. Kobayashi, Y. Konno, E. Nishibori, T. Galica, K. Shinozaki, *Dalton Trans.* **2022**, 51, 15830.
- [2] H. Mita, S. Hattori, T. Sasaki, S. Takamizawa, K. Shinozaki, *ChemSusChem* **2024**, 17, e202301174.
- [3] S. Hattori, S. Kawajiri, A. Sekine, K. Sumi, H. Narumiya, K. Sato, K. Shinozaki, *Inorg. Chem.* **2023**, 62, 9491.
- [4] S. Hattori, M. Ogishima, T. Nakajima, S. Hosoya, Y. Kitagawa, Y. Hasegawa, S. Nonose, T. Sato, K. Shinozaki, *Inorg. Chem.* **2024**, 63, 13972.
- [5] S. Hattori, K. Shinozaki, *ChemPhotoChem* **2025**, 9, e202500041.

高活性光機能性錯体分子の光励起ダイナミクスの研究

富山大学学術研究部理学系化学プログラム・助教 高梨 司



研究概要:

筆者は東北大学理学研究科にてFERMI(伊)やSACLA(日)といった世界の極紫外・X線自由電子レーザー(FEL)施設を用いて、FEL照射によって誘起された多光子吸収多重励起状態を始状態とする電子緩和過程を対象に、同期レーザーを用いた時間分解測定により実時間観測することによってその機構を明らかにし、博士号を取得した[1]。

2018年からの6年間は理研田原分子分光研究室にてフェムト秒時間分解吸収分光(fs-TA)測定法を始めとする超高速レーザー分光法と量子化学計算を用いて、溶液中の金属錯体やクラスターの光励起ダイナミクスの研究を行ってきた。金属錯体の超高速光励起過程に関しては多くの研究があるが[2]、ほとんどが安定な価数状態のものである。筆者は、光合成等の多くの化学プロセスにおいて重要な活性種となっている高価数状態にある化学種の光励起ダイナミクスを解明することを志向し、新しい分光測定手法の構築に取り組んだ。高価数状態とはある化学種が通常とは異なる価数を取っている高活性な状態である。筆者は電気化学的手法に着目して、超高速分光測定と複合することで電気分解により生成した高価数金属錯体の光励起ダイナミクスを実時間観測する分光測定系を構築した。

最近の研究成果:

$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (bpy: 2,2'-bipyridine) は色素増感剤や光触媒として最も広く用いられる錯体の一つである。筆者は新たに構築した電気化学的手法と fs-TA 測定を複合した測定法を適用することで、 $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (以下 Ru(II)) の高価数状態である $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_3]^{3+}$ (Ru(III)) の励起状態ダイナミクスの実時間観測を試みた。電解と fs-TA 測定を複合した測定の報告はあるが[3]、不完全な電解による、対象としない価数種の分光信号の混入が深刻な問題であった。筆者は二室式のバルク電解セルを独自開発することでほぼ完全な電解条件での測定を実現した。この測定で得られた Ru(II) と Ru(III) の過渡吸光度の時間変化を図1に示す。

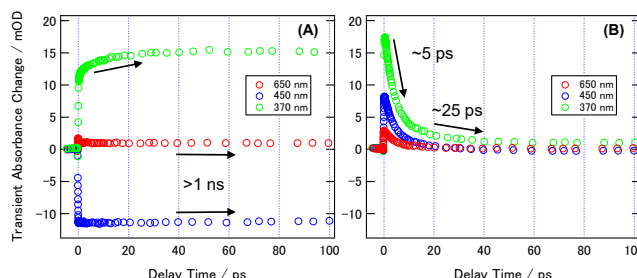


図1 過渡吸光度の時間変化(310 nm 励起)

(A: Ru(II), 電圧非印加, B: Ru(III), 電圧印加)

Ru(II)は光励起直後に高励起状態からの超高速の内部転換と項間交差(ISC)過程を経て数百ナノ秒の寿命を持つ三重項電荷移動状態となることが知られている[2]。一方、Ru(III)は二重項スピン状態を取り、励起状態でISC過程を経ず基底状態への脱励起がスピン許容のため、わずか数十ピコ秒以内に脱励起することを明らかにした。この結果は、光触媒サイクル中間体として Ru(III)が生成すると、Ru(II)と比較して励起光の吸収により数万倍高い効率で失活してしまうことを示しており、 $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ を用いたデバイス応用に重要な知見である。この成果は2023年のISPPCCにおいて口頭発表に選出され、注目を集めた。

筆者は2025年より富山大学に助教として着任し、野崎浩一教授、岩村宗高講師と共に研究を行っている。今後は、本稿で紹介した手法を基に、発光分光法などのより多様な分光法へと展開し、測定の時間スケールも超高速過程から光機能を発現するより遅い時間領域まで拡張することで、光反応や光触媒過程といった光機能発現過程の包括的な理解に向けた研究を展開していく所存である。

文献:

- [1] T. Takanashi, N. V. Golubev, C. Callegari *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **2017**, *118*, 033202.
- [2] N. H. Damrauer, G. Cerullo, A. Yeh *et al.*, *Science* **1997**, *275*, 54.
- [3] L. Zedler, A. K. Mengele, K. M. Ziems *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 13140.

複合光ニュース

■ Pacificchem2025におけるSymposium #ING024の開催報告

本シンポジウムには、約 10 の国や地域から、招待講演者 12 名、一般講演者 17 名、ポスター発表 9 件が集まりました。各セッションには常時 45~50 名が参加し、会場は常に満席となりました(図 1)。金属錯体の光機能に関する最先端の研究成果および概念的な話題提供があり、非常に有意義で教育的な議論が展開されました。

各セッションは担当座長の円滑な進行により、非常に建設的な雰囲気のもとで議論が進められました。シンポジウム終了後には、これらの交流を通じて新たな国際共同研究の可能性が生まれたとの声が複数寄せられました。

石井和之教授(東京大学)および長谷川靖哉教授(北海道大学)には、開催準備の段階から当日を迎えるまで約 2 年間の間、多くのご助言を賜りました。この場をお借りして御礼申し上げます。また、青山学院大学長谷川研究室の大野礼雄君、藤井駿君にはシンポジウムの裏方として手伝ってもらいました。ありがとうございました。



シンポジウムの様子

概要

シンポジウム名: Photofunction of Metal Complexes: From Fundamental Aspects to Application

オーガナイザー: Miki Hasegawa (日本)、Ana de Bettencourt-Dias (米国)、Kenneth Lo (香港)、Garry Hanan (カナダ)、Peter Ford (米国)

開催日: 2025 年 12 月 15-16 日

会場: Hilton Hawaiian Village, Ionia Suite V (口頭発表)、Congress Center (ポスター)

協賛: 日本電子株式会社(プラチナスポンサー)、セルシステム、MSH Systems Ltd.、浜松ホトニクス株式会社、日本化学会(CSJ Journals)、青山学院大学

ウェブサイト:

<https://new.express.adobe.com/webpage/qR5FKI68fscaB>
(長谷川美貴 青山学院大学)

■ 5th International Symposium on Photofunctional Chemistry of Complex Systems (ISPCCS2025, 第 5 回複合系の光機能化学国際会議) joint with IIS UTokyo Symposium No.127 and 1st International Symposium on Concerto Photocatalysis の開催報告

本シンポジウムは、環太平洋国際化学会議(PACIFICHEM)に合わせて 5 年ごとに開催されています。今回は、学変(B)「光触媒協奏学」、および東京大学生産技術研究所とのジョイントシンポジウムとして、PACIFICHEM に先立ちコナ島で開催しました。金属錯体の光化学、光機能および光触媒を専門とする国内外の研究者により、希土類発光・刺激応答性発光・時間分解分光・バイオイメージング・光触媒反応にわたる多くの優れた成果が発表されました。28 件の招待講演、6 件のポスター発表が行われ、3 日間に渡り濃密な議論が行われました。(群馬大学 竹田浩之)

- ・会期: 2025 年 12 月 12 日(金)~14 日(日)
- ・会場: Royal Kona Resort, Kona, Hawaii, U.S.A.
- ・主催: 複合系の光機能研究会、文部科学省研究費補助金学術変革領域(B)「分子触媒・反応場・反応解析法の革新と協奏:CO₂ 光多電子還元 of 学理構築」、東京大学生産技術研究所
- ・助成: 公益財団法人東京応化科学技術振興財団
- ・協賛: 日本化学会 CSJ ジャーナル
- ・招待講演(28 件): Ana de Bettencourt (University of Nevada, USA), Miki Hasegawa (Aoyama Gakuin University), Kazuyuki Ishii (The University of Tokyo), Miroslav Klotz (The Extreme Light Infrastructure ERIC, Czech Republic), Kiyoshi Tsuge (University of Toyama), Antonín Vlček (J. Heyrovský Institute, Czech Republic), Oliver Wenger (University of Basel, Switzerland), Masayuki Yagi (Niigata University), Akihiko Kudo (Tokyo University of Science), Garry Hanan (Université de Montréal, Canada), Yoshimasa Wada (The University of Tokyo), Hidemitsu Iwamoto (The University of Tokyo), Michael Wolf (University of British Columbia, Canada), Hiroyuki Takeda (Gunma University), Lisa McElwee-White (University of

Florida, USA), Eri Sakuda (Nagasaki University), Hitoshi Tamiaki (Ritsumeikan University), Kenneth Kam-Wing Lo (City University of Hong Kong, Hong Kong), Luisa De Cola (Università degli Studi di Milano, Italy), Hitoshi Ishida (Kansai University), Akinobu Nakada (Kyoto University), Marc Robert (Sorbonne University, France), Kosei Yamauchi (Kyushu University), Koji Oohora (The University of Osaka), Stephan Kupfer (Friedrich Schiller University Jena, Germany), Takeshi Iwasa (Hokkaido University), Kiyoshi Miyata (Kyushu University), Yasuchika Hasegawa (Hokkaido University)

・ポスター発表(6件): Reo Ohno (Aoyama Gakuin University), Takuya Yokoo (Nagasaki University), Shun Fujii (Aoyama Gakuin University), Yusaku Yamaguchi (Hokkaido University), Kei Murata (Riken), Hidemitsu Iwamoto (The University of Tokyo)

・Opening Remarks: Kazuyuki Ishii (The University of Tokyo)

・Closing Remarks: Peter C. Ford (Univ. California, Santa Barbara, USA)

・実行委員: Kazuyuki Ishii (The University of Tokyo), Yasuchika Hasegawa (Hokkaido University), Miki Hasegawa (Aoyama Gakuin University), Hitoshi Ishida (Kansai University), Garry S. Hanan (Univ. Montreal, Canada), Kenneth Kam-Wing Lo (City University of Hong Kong, China), Peter C. Ford (University of California, Santa Barbara, USA), Ana de Bettencourt-Dias (University of Nevada, USA), Hiroyuki Takeda (Gunma University), Atsushi Kobayashi (Hokkaido University), Eri Sakuda (Nagasaki University), Kazuki Nakamura (Chiba University), Akinobu Nakada (Kyoto University), Kei Murata (Riken), Kiyoshi Miyata (Kyushu University)



参加者の集合写真

■錯体化学会第75回討論会シンポジウム開催報告

服部伸吾(横浜市立大学)

錯体化学会第75回討論会にて、シンポジウム“Recent advances in photofunctional metal complexes for stimuli-responsive molecular crystals”を開催しました。近年、外部刺激に応じて光機能を変化させる錯体や結晶に関する研究は急速に発展していることから、本シンポジウムでは、錯体化学・光化学・有機化学を専門とする研究者が一堂に会し、この分野の体系的な理解を深めるとともに、さらなる研究の発展へとつなげることを目的として開催しました。国内からは吉田将己先生(大阪大学)、北川裕一先生(北海道大学)、陳旻究先生(北海道大学)、小野利和先生(九州大学)、宮田潔志先生(九州大学)、関朋宏先生(静岡大学)をはじめ、光・錯体・結晶に関連する研究で活躍されている研究者を中心にお招きしました。さらに海外からは、本分野を国際的に牽引されている Luisa De Cola 先生 (University of Milan)をお迎えし、計7名の先生方にそれぞれの最新の研究成果についてご講演いただきました。ご講演いただいた先生方の研究はいずれも独創的であり、錯体や結晶の光機能には今後も多くの可能性が秘められていることを強く感じさせる、非常に素晴らしい内容でした。また、本シンポジウムは英語での講演であったため、日本人以外の参加者からも積極的に質問が寄せられ、活発な議論が展開されました。参加者からは「自分自身がいい“刺激”を受けた」などの感想もいただき、多くの研究者・学生にとって有意義な機会となりました。本シンポジウムを開催するにあたり、ご講演をいただいた先生方、ならびにご助言を賜りました複合系の光機能研究会会長の竹田浩之先生(群馬大学)、副会長の作田絵里先生(長崎大学)、副会長の小林厚志先生(北海道大学)、役員の伊藤亮孝先生(高知工科大学)、元会長の長谷川美貴先生(青山学院大学)に深く御礼申し上げます。

日時: 令和7年9月15日(月)16:20 から 19:25

会場: 長崎大学文教キャンパス

主題: Recent advances in photofunctional metal complexes for stimuli-responsive molecular crystals

開催責任者: 服部伸吾(横浜市立大学)、木下雄介(早稲田大学)、庄司淳(奈良女子大学)

<プログラム(講演者敬称略)>

Opening remarks Shingo Hattori (Yokohama City Univ.)

Chair: Shingo Hattori (Yokohama City Univ.)

1) Design of Chromic Luminescence by Tuning Intra- and Intermolecular Interactions in Luminescent Metal Complex Crystals

Masaki Yoshida (Univ. Osaka)

2) Tribo-Excitation and Magneto-Chiral Dichroism Phenomena of Lanthanide Complexes

Yuichi Kitagawa (Hokkaido Univ.)

Chair: Sunao Shoji (Nara Women's Univ.)

3) Crystalline Chiral Molecular Machines: Control of Solid-State Chiroptical Properties via Modulation of Molecular Motions in Crystals

Mingoo Jin (Hokkaido Univ.)

4) Photofunctional Boron & Aluminum Complexes: Coupling Conformational Dynamics to π -Conjugated Systems for Mechanochromic Molecular Crystals

Toshikazu Ono (Kyushu Univ.)

5) Shedding Light on Environment/Stimuli-Responsive Photofunctional Materials Using Time-Resolved Spectroscopy: Lanthanide Metal Complexes, Nanocrystals, and Mechanophore in Polymer Films

Kiyoshi Miyata (Kyushu Univ.)

Chair: Yusuke Kinoshita (Waseda Univ.)

6) Development of Monodentate Tetracoordinate Platinum Complexes Exhibiting Luminescent Mechanochromism

Tomohiro Seki (Shizuoka Univ.)

7) Luminescent Pt(II) Complexes Assemblies: Imaging and Beyond...

Luisa De Cola (Univ. Milan)



講演者, 及び主催者の集合写真

【受賞】

■大阪大学工学研究科応用化学専攻の正岡重行先生が2025年12月に日本化学会学術賞を受賞しました。



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