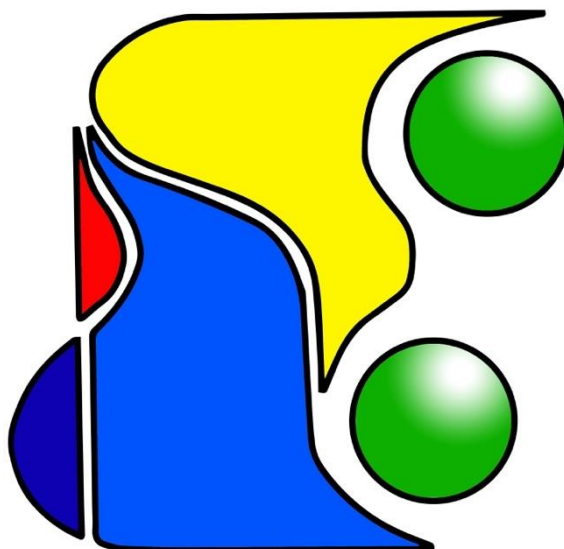


SPACC
先端錯体工学研究会

The Society of Pure and Applied Coordination Chemistry

News Letter (August, 2022)



SPACC ニュースレター
(2022年8月号)

目次

1. 研究紹介

「微小球状イオン交換媒体を用いた MLCT 型金属錯体の光機能性制御」

高知工科大学 環境理工学群／大学院工学研究科
伊藤 亮孝

2. SPACC27 開催について

高知大学理工学部 松本 健司

2. SPACC 一般会員および学生会員ご入会のお願い

3. 今後の行事予定および事務局からのお知らせ

★賛助会員からのお知らせ

微小球状イオン交換媒体を用いた MLCT 型金属錯体の光機能性制御

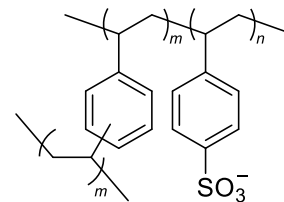
高知工科大学環境理工学群／大学院工学研究科

伊藤 亮孝

e-mail: ito.akitaka@kochi-tech.ac.jp

金属錯体の光機能性（光吸収や発光などの光化学物性ならびに光誘起電子移動や励起エネルギー移動などの光誘起反応挙動）は、化学的修飾による誘導体化といった合成化学的な手法により制御できる [1] ほか、溶媒や温度、ゲスト化学種の添加などの錯体を取りまく周辺環境の効果によっても変化する [2]。筆者らはこれまでに、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (bpy = 2,2'-ビピリジン) を始めとする $d\pi^6$ 型錯体の光化学物性ならびにそれらの三重項 metal-to-ligand charge transfer ($^3\text{MLCT}$) 励起状態における光誘起反応挙動の媒体制御を達成してきた [3]。本稿では、直径 300 nm 以下の微小球状合成イオン交換媒体「ナノイオンキャリア」を利用することによって達成された MLCT 型金属錯体の光化学物性の制御と高効率な光誘起反応挙動 [4] について紹介する。

スチレンスルホン酸ナトリウム-ジビニルベンゼン共重合体を基本構造とするナノイオンキャリア（粒径最頻値 90 nm）の水分散液を、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ および酸化的消光剤であるメチルビオロゲン (MV^{2+}) 塩化物の混合水溶液に浸漬し、室温撹拌する



ことでカチオン性化学種が速やかにキャリア内に担持される。十分に平衡状態とするために数日間室温撹拌を継続した後に透析を行うことで、対イオンなどの担持されなかった化学種を取り除き、担持キャリア試料を水分散液として得た。なお、透析液の吸収スペクトルから、調製に用いたカチオン性化学種が定量的にキャリア内に担持されることを確認した。以降の分光測定はすべて水分散液状態にて行っている。

図 1 に $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (92 nmol/mg) および MV^{2+} (0–152 nmol/mg) をナノイオンキャリアに共担持した試料の吸収・発光スペクトルを示す。 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ を単独担持したキャリア試料では、450 nm 付近に極大を有する $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の一重項 MLCT 吸収帯がキャリア自身による散乱との足し合わせとして観測された。発光スペクトルでは $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の $^3\text{MLCT}$ 励起状態からのりん光に由来する発光帯が観測され、固相媒体中における外圏再配向エネルギーの低下を反映して $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ 水溶液のものよりわずかに高エネルギー化・狭帯化した。さらにキャリアに担持された $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の発光量子収率 (Φ_{em}) を 0.091、解析に 2 成分の指数減衰関数が必要であったものの、平均発光寿命 ($\langle \tau_{\text{em}} \rangle$) を 1.0 μs と決定した。これらの値は水溶液 ($\Phi_{\text{em}} = 0.063$, $\tau_{\text{em}} \approx 600$ ns) のものより大きく、ナノイオンキャリアに担持することによって $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ が水中であっても強く長寿命な発光を示すことを見出した。キャリア内

においては水分子との水素結合相互作用を介した無輻射失活が抑制されていることを反映したものと考えられ、水分散液状態であっても、キャリア内部は比較的疎水的な環境にあると示唆された。

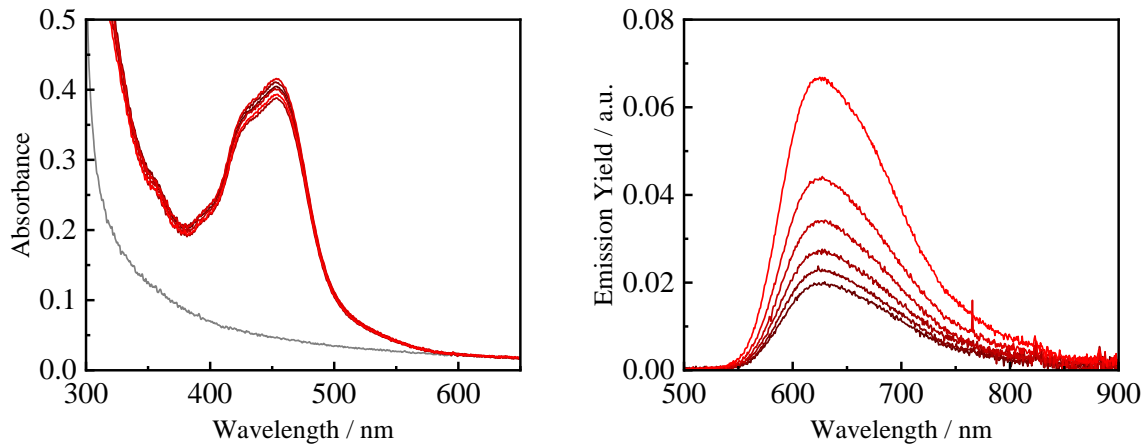


図1. [Ru(bpy)₃]²⁺ (92 nmol/mg) と MV²⁺ (0–152 nmol/mg : 赤→黒) を共担持したキャリア試料の吸収 (左) および発光スペクトル (右、励起波長 : 450 nm). 灰 : MV²⁺を単独担持したキャリア試料 (152 nmol/mg) の吸収スペクトル.

MV²⁺と共担持しても [Ru(bpy)₃]²⁺の吸収帯形状は変化しなかったことから、基底状態において両化学種間に電子的な相互作用がないと示唆された一方で、発光量子収率が MV²⁺担持量とともに低下した。この消光は錯体の ³MLCT 励起状態から MV²⁺への電子移動に由来し、図2の通り、[Ru(bpy)₃]²⁺と同等の 91 nmol/mg の MV²⁺を共担持した試料で 60%を超える効率の消光が得られた。この効率は、錯体より 2～4 桁高い濃度の消光剤を必要とする均一溶液のものを凌駕しており、ナノイオンキャリアへの担持に伴う

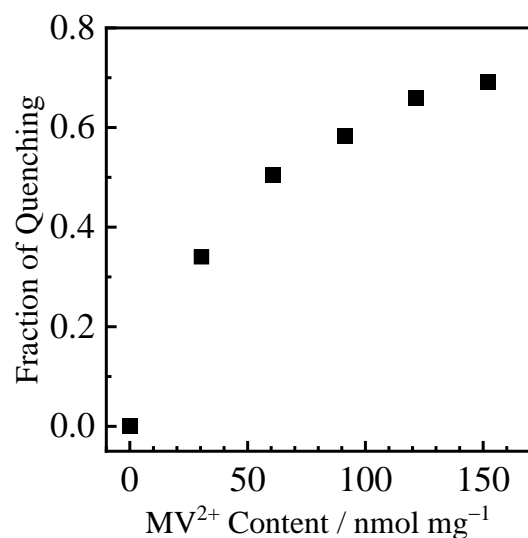


図2. [Ru(bpy)₃]²⁺の消光効率の MV²⁺担持量依存性.

高効率な光誘起電子移動を達成した。さらにこれらの試料に対する高速時間分解発光測定を実施したところ、[Ru(bpy)₃]²⁺からの発光が複数の時定数成分によって減衰した。もっとも速い減衰成分の時定数は MV²⁺担持量に依存せず 62 ns であり、強度のみが MV²⁺担持量とともに増大したことから、この成分を固相媒体であるキャリア内で固定された配置での静的な過程による電子移動と帰属した。一方、より遅い 200–

400 ns 程度の時定数成分は、MV²⁺担持量の増大に伴って時定数が小さく（短寿命に）なった。MV²⁺担持量に対して Stern–Volmer プロットを作成すると線形的な応答が得られ、キャリア内における各化学種の拡散あるいは励起エネルギーの伝搬に由来する動的な過程であると特定されるとともに、その傾きから消光速度定数を $7.8 \times 10^3 \text{ mg nmol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と決定した。速い減衰成分の挙動から見積もったナノイオンキャリアの密度 (0.77 g cm^{-3}) を用いてこの値を換算すると $\sim 10^7 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であり、キャリアが固相媒体として機能することによって [Ru(bpy)₃]²⁺ と MV²⁺ の拡散が抑制されていることが明らかになった。

同様の高効率な光誘起反応は、[Os(bpy)₃]²⁺ やカチオン性アントラセン誘導体といったエネルギー受容体を [Ru(bpy)₃]²⁺ と共担持した試料でも観測されており、ナノイオンキャリアという局所空間への濃縮によって様々な光誘起反応が促進されることを明らかにした。この高効率な光誘起反応システムは、光–エネルギー変換反応を純水中で高効率に駆動する鍵になり得ると考えられる。さらに最近では、ナノイオンキャリア合成時に機能性部位を共重合することによって発光性やセンシング能を付与した新たなナノイオンキャリアを開発している。これらの機能と担持化学種との協同的な相互作用によって新たな光機能システムの創出が期待される。

[謝辞] 本研究は大阪市立大学（当時）大学院理学研究科にて立ち上げ、高知工科大学環境理工学群／大学院工学研究科で実施されました。手木芳男 名誉教授（大阪市立大学）、小澄大輔 准教授（熊本大学）、麻生彬 准教授（大阪大学）をはじめ、携わった学生諸氏に深く感謝いたします。また本研究は、科研費 若手研究（B）（No. 26810040）、同基盤研究（C）（No. 19K05506）、同新学術領域研究「革新的光物質変換」（No. 20H05112）、公益財団法人 日揮・実吉奨学会 研究助成事業の支援により行われました。

[参考文献]

- [1] Ito, A.; Kobayashi, N.; Teki Y. *Inorg. Chem.*, **2017**, *56*, 3794.; Ito, A.; Matsui, Y. *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 10436 [Supplementary Cover]. ほか
- [2] Ito, A.; Kitamura, N. et al. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 7722. ほか
- [3] Ito, A.; Meyer, T. J. et al. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **2012**, *109*, 15132.; Ito, A.; Meyer, T. J. et al. *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 3428.; Ito, A.; Meyer, T. J. et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 4880.; Ito, A.; Meyer, T. J. et al. *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 10326.
- [4] Yamamoto, Y.; Taomoto, M.; Ito, A.; Kosumi, D. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2020**, *401*, 112771.

第 27 回 SPACC 国際シンポジウム開催のお知らせ

高知大学理工学部

松本 健司

当初、2020 年に高知工科大学永国寺キャンパスでの開催を予定していた第 27 回 SPACC 国際シンポジウム (SPACC27) (担当:小廣和哉・伊藤亮孝 (高知工科大学)、松本健司 (高知大学)) につきまして、新型コロナ感染拡大を受け、これまで 2 年間延期させていただいておりました。今年に入り、漸く新型コロナも収束が見えてきたかと思われましたが、ここに来て高知を含め、全国的にこれまでにない規模での感染拡大を見せており、その収束の目処が全く立たない状況となっております。こうした状況を踏まえ、大変心苦しく存じますが、下記の通り、12 月にオンライン開催させていただくことになりました。高知での開催を楽しみにされておられた皆様におかれましては、大変恐縮ではございますが、ご理解とご了承のほど、よろしくお願い申し上げます。詳細につきましては、改めてご案内させていただきますので、今暫くお待ち願います。

会期：2022 年 12 月 10 日 (土) ～ 11 日 (日)

開催形式：オンライン

なお、来年以降、新型コロナの状況が落ち着いたのを見計らって、高知にてミニシンポを開催したいと考えております。その際は是非とも高知にお越しいただき、鯉のタタキをはじめとする料理やお酒、高知の自然を満喫いただけましたら幸いです。

新型コロナだけでなく、猛暑や大雨などの異常気象も続いております。どうか皆様ご自愛いただきますよう、よろしくお願い申し上げます。

3. SPACC 一般会員および学生会員ご入会のお願い

先端錯体工学研究会(SPACC)会員の皆様におかれましては、常日頃より本学会の活動にご支援・ご協力を賜り、誠にありがとうございます。学生様につきましてもご入会をお待ちしております。ご希望の場合、1 研究室あたり年会費 1,000 円で、20 名様まで入会・登録していただけます。SPACC が主催する国際会議において、ポスター賞の審査には、必ず学生会員登録が必要です。

[年会費]

・個人正会員

賛助会員: 50,000 円, 正会員 : 3,000 円

・法人会員 (1 口)

維持会員: 1 0 万円

一般会員: 2 万円

・学生会員 (1 口) 1,000 円

(1 研究室で1口につき20名まで)

振込先: 先端錯体工学研究会

・振込用紙を用いた郵便振込

0 0 1 3 0 - 7 - 7 7 3 5 4 9

・銀行からのお振込

ゆうちょ銀行

(金融機関コード: 9 9 0 0)

〇一九店 (店番: 0 1 9)

当座 0 7 7 3 5 4 9

*学生会員の場合:

会費の振り込みの際は、担当教員名か研究室名を、通信欄あるいは振込者名に書き加えて下さい。**また、登録学生およびメールアドレスは、忘れずに事務局宛にお知らせください。**

[入会手続]

・電子メールによる手続

以下の URL に記載されているフォームをダウンロードするかコピーして必要事項をご記入の上、jimukyoku@spacc.gr.jp 宛に送信してください。

個人正会員用: <http://spacc.gr.jp/page2e.html>

学生用会員: <http://spacc.gr.jp/page2f.html>

法人用: <http://spacc.gr.jp/page2g.html>

・郵送による手続

以下の URL に記載されているフォームをダウンロードして、必要事項をご記入の上、事務局宛に郵送して下さい。

個人正会員用: <http://spacc.gr.jp/page2e.html>

学生用会員: <http://spacc.gr.jp/page2f.html>

法人用: <http://spacc.gr.jp/page2g.html>

郵送先

〒141-8648 品川区東五反田 4-1-17

東京医療保健大学大学院

医療保健学研究科

松村 有里子

4. 今後の行事予定及び事務局からのお知らせ

主催

The 27th International SPACC Symposium (SPACC27)

場所: オンライン開催

会期: 2022年12月10～11日(土・日)

担当: 小廣和哉 (高知工科大)
伊藤亮孝 (高知工科大)
松本健司 (高知大学)
詳細は、追ってご連絡致します。

主催

The 28th International SPACC Symposium (SPACC28)

場所: 台湾

会期: 2023年(時期未定)

担当: 天尾 豊 (大阪市立大学)
Kevin C.-W. Wu
(National Taiwan University)
詳細は、追ってご連絡致します

編集後記

SPACC27 は12月にオンラインでの開催となることが決定されました！ぎりぎりまで現地開催の可能性も含めて、関係者の皆様で調整していただきましたが、第7波の状況から、オンラインでの開催となりました。詳細は、後日、HP、ニュースレター、メール等で配信致します。今号では、その主催担当の一人で、金属錯体の光化学をご専門にご活躍されています、高知工科大学の伊藤先生に、研究紹介をご執筆頂きました（別の研究会の討論会前という、とても忙しい時に記事執筆をお願いしていたみたいで、申し訳ありませんでした）。12月にはまたお世話になります。大阪では太陽の塔が赤くライトアップされました。子どもに見せると怖がります。早く収束しますように。。(桑村(阪大))

ニュースレター担当への問い合わせ方法

ご研究紹介等、SPACC ニュースレターへのご寄稿をしていただける場合や、本会が主催または協賛するシンポジウムの情報は、事務局までお気軽にお知らせください。

先端錯体工学研究会事務局

E-mail: jimukyoku@spacc.gr.jp

東京医療保健大学大学院 松村有里子

信頼・実績 No.1 !

超純水装置 Mill-Q® Integral MT

マルチアプリケーション対応装置・バリデーション可能



水質保証付き！ Water in a Bottled

分子生物学用水・細胞培養用水

「水割」プランでお得にまとめて購入可能！



メルク 水割

検索



 竹田理化工業株式会社

本社 〒150-0021 東京都渋谷区恵比寿西2-7-5 <http://www.takeda-rika.co.jp>

営業本部 TEL.03(5489)8511
 東京支店 TEL.03(5489)8521
 西東京支店 TEL.042(589)1192
 千葉支店 TEL.043(441)4881
 筑波支店 TEL.029(855)1031

いわき営業所 TEL.0246(85)0650
 鹿島支店 TEL.0299(92)1041
 湘南支店 TEL.0463(25)6891
 横浜支店 TEL.045(642)4341
 三島支店 TEL.055(991)2711

埼玉支店 TEL.048(729)6937
 高崎支店 TEL.027(310)8860
 宇都宮支店 TEL.028(611)3761
 延岡事務所 TEL.0982(29)3602