



## 錯体の発光を追う

## 海津研究室～化学専攻



海津 洋行 教授

金属錯体を研究対象とする錯体化学という研究分野がある。遷移金属原子は単独で水に溶けることはごく希であり、イオンなどの配位子を伴う形で錯体を形成し安定に存在することが出来る。錯体の興味深い点として中心金属、配位子の組み合わせによる電子の軌道の多様さが挙げられ、励起状態もそれに伴いより複雑なものとなる。

ここ海津研究室では錯体の励起状態についていくつかの研究がなされている。ここでは錯体の発光をテーマにした研究に絞り紹介していきたい。



## 「エネルギーの抜け道」とは？

原子核を取り巻く電子はある決まった軌道しかとることが出来ず、エネルギーの低い軌道から順に電子は埋まっていく。しかしここに光を当てると原子はエネルギーを吸収し、電子は外側のよりエネルギーの高い軌道に移ることがある。最もエネルギーが低く、安定な状態を基底状態、エネルギーが高い状態を励起状態という。励起状態は不安定であるから、安定な基底状態に戻る。そのとき生じる余分なエネルギーは電磁波として放出され、その波長は軌道と軌道のエネルギーの差、電子間反発のエネルギーの差によって決定される。大抵の場合、そのエネルギーの差は紫外線か赤外

線として放出されてしまう。だが、その波長が可視光の範囲にあるとき、我々は目に見える色として認識することが出来るのである。海津研究室ではその測定のしやすさなどから可視光を主に研究対象としている。

さて、錯体も原子と同様に光を当てるとエネルギーを吸収し発光する性質を持つものも多い。海津研究室ではNdYAGレーザーを使いパルス光（ごく短時間の光）を当てて発光の「寿命」を調べている。シャーベット状（溶液を瞬時に凍らせた状態）の錯体に同じパルス光を当てたとしても、反射などの影響で等しく錯体にエネルギーが吸収されるとは限らない。そのため他のシャーベット状の錯体と単純に発光強度を比較することは出来ない。

では、どうすれば発光強度を比較することが出来るのだろうか。パルス光を錯体に当てると、いくつかの分子は励起状態になる。しかし、そこで励起された全ての分子が一斉に基底状態に戻るわけではないので発光はある程度続くことになる。そのときの発光の強度と時間の関係は、1次反応式で表され、指数関数的に減少する（図1）。こ

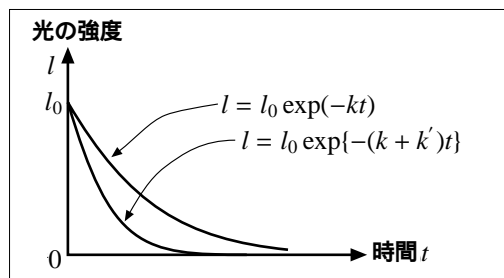


図1 発光の強度と時間の関係

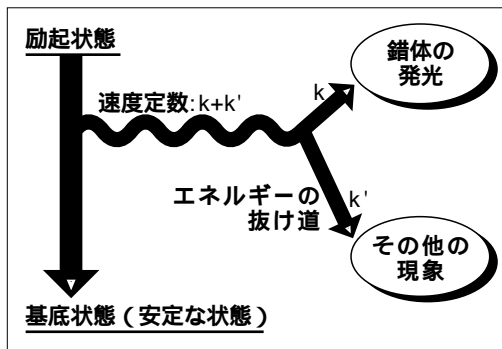


図2 エネルギーの移動

の速度定数の逆数( $1/k$ )のことをここでは「寿命」と呼んでいるのである。こうすれば吸収されたエ



## 発光と陽イオン、そして水の意外な関係

10年ほど前、海津研究室ではシュウ酸イオンを配位子としたクロム(Ⅲ)錯体 $\text{Li}_3[\text{Cr}(\text{OX})_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の単結晶が可視光を当てると良く発光することを発見した。この発見自体、純粋な単結晶は発光しないという当時の常識をうち破るものであった。しかし、この化合物から水和水が1つ少ない5水和水物は全然発光しなかった。さらに研究が進むにつれ、ナトリウム塩の4水和水物 $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OX})_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ も良く発光することが分かった。けれども水和水を1つ多く、5水和水物にすると発光しなくなるのである。不思議なことに水和水の数によって発光するかが決まってしまうのである。

その後、X線構造解析により結晶であるリチウム塩の6水和水物とナトリウム塩の5水和水物の金属原子と配位子の結合の様子が明らかになった。その結果から、どうやら水分子が、ある特定の位置に存在するとエネルギーが吸収され発光しなくなる、つまりエネルギーの抜け道となっているのではないかと海津研究室では考えている。

さらに、研究対象は単結晶から凍結溶液へと広がっていった。クロムを中心原子として、シュウ酸やマロン酸の陰イオンを配位子とする試料を使い、水とアルコールとの混合溶媒で実験が行われている。溶媒にアルコールを加えるのは錯体の発光がよりきれいに見えるからである。あるとき、水90% アルコール10%の溶媒にカリウムイオンの濃度をKClの形でほんの少し増やすとほとんど発

エネルギーの量に左右されず発光強度を比較することが可能となる。

ところで、様々な条件で実験を重ねていくうちに、発光の寿命は錯体周囲の影響を受け短くなることが分かってきた。寿命が短くなったということは、励起状態からのエネルギーの移動速度がより速くなったということである。このことは発光以外の現象(速度定数 $k'$ )にエネルギーが使われる「エネルギーの抜け道」の存在を示している(図2)。つまり、その発光を調べることによって周囲の環境を探ることが出来る。海津研究室では錯体の発光を通してエネルギーの移動を調べ、周囲の環境が化学反応へ及ぼす影響という化学の根本的な点を究明しようと研究に励んでいる。

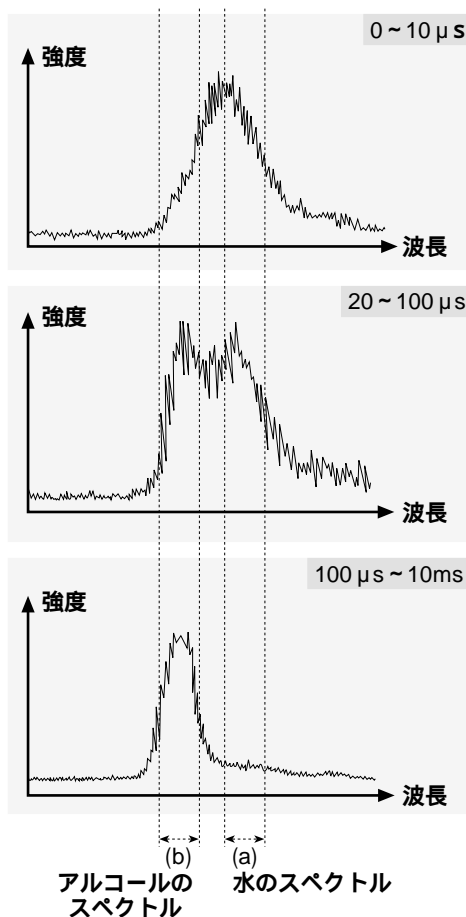


図3 発光のスペクトル

光しなくなった。最初のうちは何かの間違いだと思い、何度も実験を重ねていったが、同様の結果が得られること分かった。これは驚くべきことである。それまで影響するはずが無いと考えられていた陽イオンが発光に影響しているのである。

この原因は発光を詳細に分析することにより考察出来る。この発光のスペクトルを時間を追って測定したのが図3である。この図からこの発光には寿命、スペクトルがともに異なる2つの発光があることが分かる。(a)の位置にピークを持ち寿命が短い発光と(b)の位置にピークを持ち寿命が長い発光である。そして溶媒の水、アルコールそれぞれの比率を極端に高くしたときの発光スペクトルの違いから、この2つの発光はそれぞれ異なる環境から出てきたのではないかと推測された。水の比率が高いときには、(a)の位置のスペクトルの高さの比が増加し、(b)の位置のスペクトルは減少したからである。また、アルコールの比率が高いときにはこの逆であった。一般的に水とアルコールは均一に混ざっているものと思われている。しか

し、水とアルコールの混合溶液にはアルコールの濃度が高い部分や水の濃度の高いところがあるのではないかと考えているのである。そして、陽イオンを加え実験するとアルコールのスペクトルの比率は低くなり、水のスペクトルが高くなった。

一般的に、イオンには水を引きつける性質があると考えられている。塩析を思い出してみればそのことはすぐに理解出来るだろう。だから陽イオンを加えたとき、錯体の周囲にはアルコールが多くなるはずだ、と。しかし海津研では、陽イオンを加えることにより錯体はアルコールの多いところから、水の多い方に引きつけられるのだと考えている。

陽イオンを加えたことで、周囲の環境、つまり錯体と水分子の位置関係が変わり寿命が短くなる。このことは先に出てきた $[\text{Cr}(\text{OX})_3]^{3-}$ の結晶と水と水との関係と関連づけられるのではないかと。これをどう理論として化学者を納得させられるか、それが頭の使いどころだと先生はおっしゃる。



## 錯体間でのエネルギーの移動

錯体の発光が短くなるのは周囲の影響だけではなく、錯体自身の影響ももちろん考えられる。

中心金属がルテニウム、配位子としてピピリジン(ピリジンが二つ結合したもの)がプロペラのように三つ結合した錯体を $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  トリスピピリジンルテニウムという(図4左)。この錯体は可視光を吸収して赤に近い光を出す性質を持っている。ここに $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ を加え、複錯体になると寿命が短くなる。このことから $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ を加えたことにより何らかのエネルギーの抜け道が出

来たと考えられる。しかし、発光する量が減ったことだけでは $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ から $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ へエネルギーの移動が起こったとは言えない。光触媒を考えてみれば分かるように、酸化還元反応が起こったと考えても発光はしなくなるからである。しかしながら、複錯体の発光スペクトルを調べると $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の他に $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ の発光スペクトルを見つめることが出来た。 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の発光する波長のレーザー光を当てても、 $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ の単結晶は発光することはない。このことから明らか

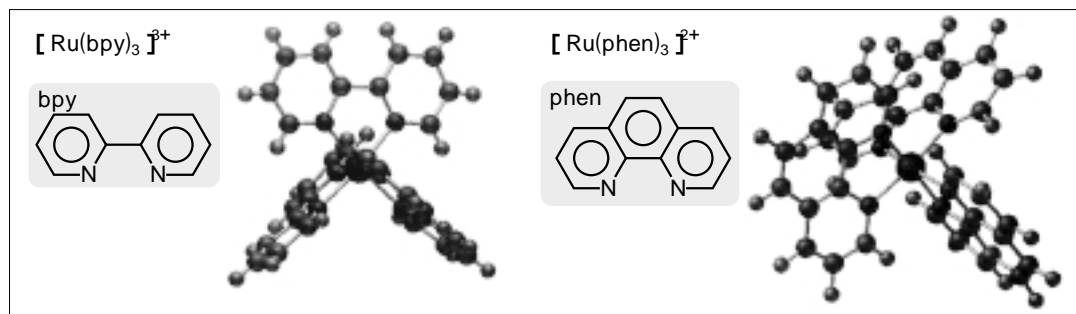


図4  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ と $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$

に $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の励起状態から、 $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ がエネルギーを吸収していると言える(図5)。このことは単結晶での話であって溶液の時には発光しないので分からない。溶液になると錯体の位置関係が変わるからである。しかしある程度単結晶の結果から類推することが出来、それほど変わらないだろうと考えている。

ところで、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ と $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ の複錯体と同様にピピリジンにベンゼン環を1つ追加した化合物、フェナントロリンを配位子とした $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$ (図4右)と $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ の複錯体も $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ へのエネルギーの移動が起こる。X線構造解析からそれぞれの中心原子間の距離は9、7であった。中心原子間の距離が短い $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$ の複錯体の方が、エネルギーの移動に有利であり、寿命が短いように考えられるが、実は中心原子間距離の長い $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の複錯体の方がはるかに寿命が短いのである。このことから寿命の長さは、単純に中心原子間の距離によるのではなく、位置関係つまりエネルギーの移りやすい向きというものが存在しているということが分かる。先ほど紹介した、錯体と水分子の位置関

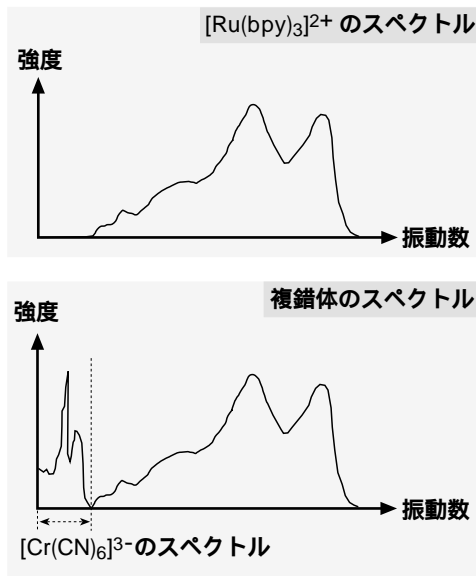


図5 発光スペクトル

係が変わり、寿命が短くなったということは、今述べたことに関連しているだろうと海津研究室では考えている。



## 先生の研究に対する取り組み

先生の研究に対する考え方は徹底している。機能性を追求しない、より基礎を守り抜いていこうとするものである。現在、錯体化学は生物無機化学という分野と巨大でより複雑な分子を扱う分野に向かっている。しかし海津先生はこう考える。「1つ1つの分野の核心が本当に分かっているのだろうか」— 確かに基礎的な分野ではもう新しい発見などないだろうと考えて、研究テーマが周辺領域へと広がってしまった面は否めない。しかしこうして核心を理解しないままにしておくと、化学は行き詰まってしまうだろう。化学の基盤として、基礎的なデータとその解釈が求められているのである。そう言われると、基礎にこだわり過

ぎるあまりに学問的すぎて実際、役に立たないのではないかと考えられる方もいるかもしれないが、そうでもない。「理学だからといって役に立たなくても良い、自分の興味を満たすものだけをやりさえすれば良いのではないか」ということはここ東工大にいる限り言えないのではないか(海津先生)。考え方や理論が役に立てば良いのである。そう考えて海津先生は研究に励んでいる。全体を含むような考え方こそが、きっと次の分野を拓くのだろう。

いつか誰かがやらなくてはいけない、そのような課題に海津研究室は日々取り組んでいる。

「僕らの研究は最先端なんです。他の人が分からない、諦めてしまった、そういうところに僕らが光を当てられるのではないか」。錯体の発光を追う先生はこうも語ってくれた。その研究に対

する熱意には、ただただ感服するばかりである。最後に、お忙しい中度重なる取材に快く応じて頂いた海津先生に心から感謝いたします。

(金田 健)