

# 高次複合光応答分子システムの 開拓と学理の構築

## 目次

### 研究紹介

- 高効率シングレットフィッション化合物の創出と励起子分裂の機構解明 久保孝史 1
- 量子ドットの禁制遷移準位での多数励起子生成による新規光反応の開発 鳥本 司 3
- マルチメタル正四面体型ホスト分子のゲストの対称性を反映した多段階光応答性 山村正樹 5
- 有機無機複合分子協調による光エネルギー変換機能の精密制御 羽曾部卓 7
- 非平衡分子集合体の電子励起状態での光応答協同性発現機構の解明と電子準位制御 伊藤冬樹 9
- プラズモニックチップによる光応答性分子薄膜界面の局所的構造制御 田和圭子 11

### 会議報告

- 10th PHENICS International Network Symposium 小林洋一 13
- 27th International Conference on Photochemistry 石橋千英 14
- 2015年光化学討論会 八ッ橋知幸 15

### ニュース一覧

16

領域略称「高次複合光応答」  
文部科学省科学研究費補助金  
新学術領域研究（平成 26-30 年度）  
領域番号 2606

## 研究紹介：高効率シングレットフィッション化合物の創出と励起子分裂の機構解明

A01 班 久保孝史

シングレットフィッション (以下 SF と略す) とは 1 つの一重項励起子が 2 つの三重項励起子に分裂する光物理現象のことである。SF 自体は 1968 年にテトラセンの結晶で実験的に初めて観測された現象であり、それほど新しいものではないが、SF が太陽電池の光電変換効率を大幅に向上させる可能性があることを Nozik らが 2004 年に報告して以降、多くの物性科学者、材料科学者の注目を集めるようになってきた。最近の SF 研究のトレンドは理論計算と高速分光測定を組み合わせた SF 機構の詳細な解明であり、実際に明らかにされてきたことも数多くあるが、その一方で実用面においては、既存の SF クロモファーを有機薄膜太陽電池に用いても光電変換効率がさほど向上しておらず、新たな化合物の創出が強く望まれているのが現状である。

新規 SF クロモファーの設計にあたり重要な概念になるのが、化合物の一重項ビラジカル性である。SF クロモファーに対するその独特の分子設計指針は、Michl らにより最初に提案され<sup>1)</sup>、その後 Nakano らによってより具体的なものへと進化した<sup>2)</sup>。その概念は、ビラジカロイド化合物は基底状態における一重項ビラジカル性により励起三重項状態がエネルギー的に低くなり、SF を引き起こすための最も基本的な条件である  $E(S_1) \sim 2E(T_1)$  のエネルギーマッチング条件を満たすはずである、という考えに基づいている。Nakano らの理論研究によれば、弱から中間までのビラジカル性を持ち、なおかつテトララジカル性が小さな化合物が有力な SF クロモファーになると予想される<sup>2)</sup>。

この Nakano 予想に用いられるビラジカル因子( $y_0$ )やテトララジカル因子( $y_1$ )は、Broken Symmetry 法を適用したスピン射影非制限 Hartree-Fock 計算によって算出される。そして、この  $y_0$  と  $y_1$  が化合物の  $E(S_1)$ ,  $E(T_1)$  と深く関わっていることから、エネルギーマッチング条件からのズレを見積もることができる。言い換えると、理論計算で  $y_0$  と  $y_1$  を見積もることにより化合物が SF に適しているかどうかを判断することができる。図 1 は  $y_0$  を横軸に  $y_1$  を縦軸にとり、エネルギーマッチング条件からのズレを色の濃淡で示したグラフ (Nakano map) である。色の濃い領域が、弱から中間までのビラジカル性を持ちかつ小さなテトララジカル性の部分に集中していることがわかる。そこに SF を効率よく示すことが既に知られている分子をプロットする (図中の白丸、ただし bisanthene と zethrene を除く) と良い一致を示すことから、Nakano map の有用性が伺える。

このような背景のもと、我々は新たな SF クロモファーの創出に着手した。まずは、既知化合物であるものの SF 特性が全く調べられていないビラジカロイド化合物である bisanthene (図 2 を参照) に注目してみた。Nakano map 上では、bisanthene は少し色の薄い領域に存在している。これは  $y_0$  が少し大きすぎるため  $E(T_1)$  が小さくなりすぎていることに由来する。そこで、分子

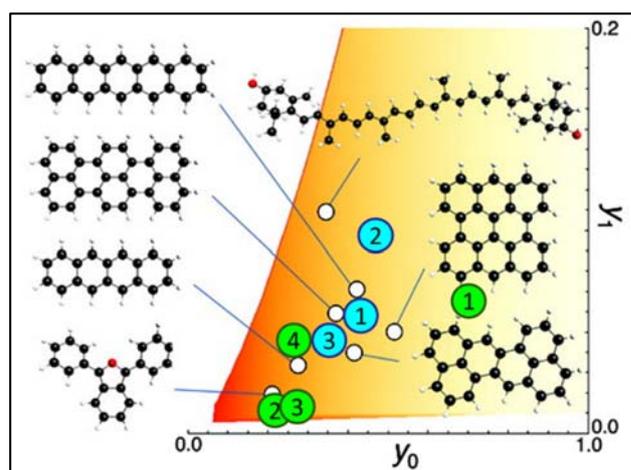


図 1.  $y_0, y_1$  と SF の起こりやすさの関係。色の濃い領域が SF が起こりやすい<sup>2)</sup>。

骨格に修正を加えることで、色の濃い領域にシフトさせることができないか検討した。量子化学計算を用いて様々な分子の  $y_0, y_1$  を計算してみたところ、bisanthene の横方向に芳香環を縮環させることが効果的であることがわかった (図 1 の青丸の 1~3。構造はそれぞれ図 2 の B1~B3 (R = H) に対応している。)。Bisanthene の横のくぼみの部分 (Bay 領域) は Diels-Alder 反応活性であることが知られていることから、bisanthene と各種 aryne を反応させて実際に B1~B3 (R = mesityl) を合成した。 $y_0$  と関係の深い HOMO-LUMO gap を可視紫外吸収から見積もったところ、bisanthene の 1.81 eV に比べ、B1~B3 はそれぞれ 2.02, 1.88, 2.06 eV となり gap が広がっていることがわかった。横方向への縮環により  $y_0$  が小さくなるという理論計算の結果とよく一致している<sup>3)</sup>。

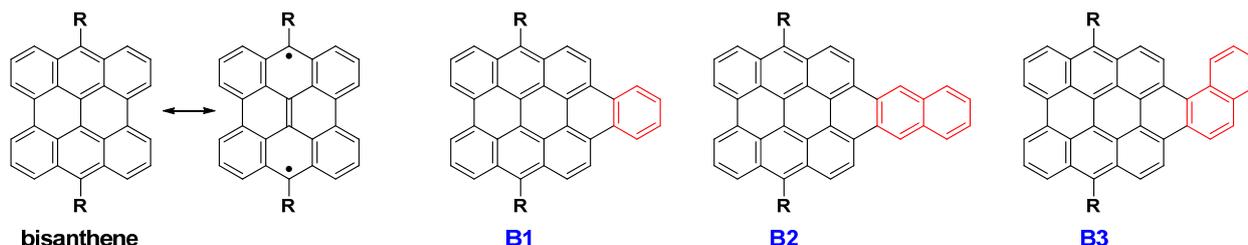


図 2. Bisanthene とその  $\pi$  拡張体。Bisanthene についてはビラジカル構造を共鳴構造式で記述してある。

現在我々が注力しているのは、分子内に特徴的な骨格を有する SF クロモファアの開発である。図 3 にその一例を載せた。G1 と G2 は、ビラジカロイドとして振る舞うことが知られている *o*-quinodimethane を、分子内に含む化合物である。*o*-Quinodimethane は非常に不安定な化合物であるが、 $\pi$  拡張することにより化学的安定性が向上することを期待している。G2 は 2 つの *o*-quinodimethane がスピロ共役しているという特徴があり、ビラジカロイドを空間を通じて共役させたときの効果を調べる目的で設計した。G3 は sp 炭素が直線上に並んだクムレン構造を有するという特徴がある。Zeaxanthin のような長いポリエンは SF を示すことが知られているが、合成の難しさと化学的な不安定性から太陽電池に実装するのは難しい。G3 は、 $\pi$  共役の長さを抑えつつも優れた SF 特性を示すことを期待して設計されたものである。G4 に関しては、既に Bardeen によって無置換体は SF を示さないことが明らかにされているが、置換基の種類を変えることで結晶中でのパッキングを制御し SF を発現させることを目的としている。これらの化合物を Nakano Map にプロットすると G1 (緑丸の 1) は  $y_0$  が大きすぎるようであるが、その他の分子は色の濃い領域に存在しており、効率よく SF を示すことが期待される。現在 G3 (n = 1, 2) と G4 (R = Ph, <sup>n</sup>Bu, <sup>t</sup>Bu) の合成に成功しており、今後各種分光測定を行って  $E(S_1)$ ,  $E(T_1)$  を決定し、薄膜や結晶状態での SF の効率も領域内の共同研究を通じて決定していく予定である。

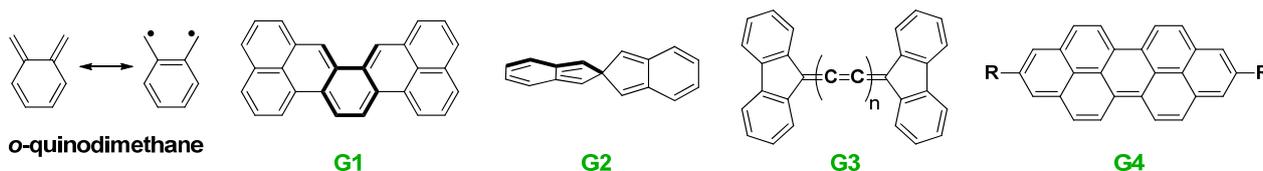


図 3. 様々なコンセプトで設計した新たな SF クロモファア

【文献】 1) Michl, J. et al. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6891. 2) Nakano, M. et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *3*, 145. 3) Kubo, T. et al. *Chem. Lett.* **2013**, *42*, 593.

## 研究紹介：量子ドットの禁制遷移準位での多数励起子生成による新規光反応の開発

A01 班 鳥本 司

大きさが約 10 nm 以下の半導体ナノ粒子は、分子からバルク結晶への中間的なサイズ領域にある物質であり、量子サイズ効果によってその電子エネルギー構造が粒子サイズに依存して大きく変化する。このような粒子は、量子ドットとも呼ばれることが多い。粒子サイズによって変調可能な特異な光吸収特性や発光特性を有しており、現在、これらを利用する新規光機能材料の開発が盛んに行われている。例えば、最近では、量子ドットの特異な発光特性を利用したディスプレイ材料が注目され、テレビやタブレット端末などのごく一般的な家電製品にも使用されている。さらに、近年のコロイド液相合成法の革新的な進展によって、結晶欠陥が非常に少なく高品質な単分散ナノ粒子が、比較的容易に作製できるようになったことから、より広範囲な実用化が期待されている。しかしながら、従来から研究対象とされてきた半導体ナノ粒子の多くは、CdSe, CdTe, PbS などの二元系化合物半導体からなるものであり、Cd, Pb などの高い毒性を持つ元素を含むために、実用デバイスへの利用には大きな障害となっている。一方、カルコパイライト型構造をもつ複合金属カルコゲナイド半導体とその類縁体は、低毒性元素からなるものが数多く有り、さらに可視光～近赤外光領域に強い光吸収を持つこと、構成金属元素の含有割合によってその光学特性を自在に変調できることから、薄膜太陽電池の光吸収層として注目されている材料である。さらに、このような低毒性化合物半導体のナノ粒子化も活発に研究されており、とくに最近、高品質なナノ粒子の液相合成と光化学特性の制御が数多く報告されている。本稿では、実用面から最近注目され始めたこのような低毒性ナノ粒子について、その特異な光化学特性に関する著者らの最近の研究成果を紹介するとともに、光触媒としての応用を報告する。

複合金属カルコゲナイドナノ粒子のもつ大きな特徴の1つは、粒子のエネルギーギャップ( $E_g$ )が粒子サイズだけではなく、粒子中に含まれる複数の金属元素の組成比によっても大きく変化することである。さらに、ナノ粒子の電子エネルギー構造は、 $E_g$ を制御することによって変調可能である。図1には、著者らの作製した種々の複合金属カルコゲナイドナノ粒子について、その伝導帯下端( $E_{CB}$ )および価電子帯上端( $E_{VB}$ )の電位と  $E_g$  の関係を示す<sup>1-3)</sup>。

ZnS-AgInS<sub>2</sub> 固溶体ナノ粒子については、 $E_g$  の増加によって、 $E_{CB}$  がより負電位に、 $E_{VB}$  がより正電位にそれぞれシフトした。これは、粒子サイズの減少による  $E_g$  増加とほぼ同じ現象である。しかし、ZnSe-AgInSe<sub>2</sub> 固溶体ナノ粒子においては、 $E_g$  の増加によ

って  $E_{CB}$  と  $E_{VB}$  がともに負電位方向にシフトした。さらに ZnS-Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> 固溶体ナノ粒子では、 $E_{CB}$  のみが負電位方向にシフトし、 $E_{VB}$  の値は  $E_g$  の変化によらずほぼ一定となった。このように、多

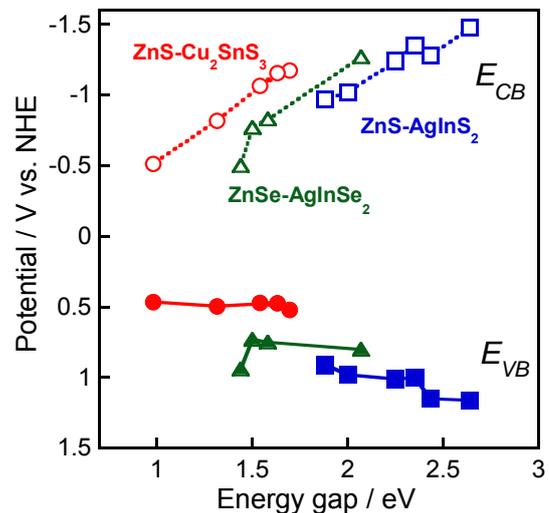


図1 種々の複合金属カルコゲナイドナノ粒子の  $E_g$  と電子エネルギー構造との関係。

元素から構成されるナノ粒子においては、粒子サイズ制御に加えて、粒子を構成する金属元素の組成比の制御によって、 $E_g$ 、 $E_{CB}$ 、および  $E_{VB}$  を独立かつ自在に制御できる可能性がある。

ZnS-AgInS<sub>2</sub> 固溶体 ((AgIn)<sub>x</sub>Zn<sub>2(1-x)</sub>S<sub>2</sub>, ZAIS) ナノ粒子は、紫外光照射によって高効率で発光し、その発光色は粒子組成を変化させること、すなわち  $E_g$  を制御することによって、自在に変調することができる。図 2 に、ZAIS ナノ粒子が分散したクロロホルム溶液に紫外光を照射したときの写真を示す。粒子中の Zn 含有率が増加して  $E_g$  が増加すると、発光色が赤色から緑色へと変化することがわかる。これら粒子の発光スペクトルを測定したところ、いずれの場合におい



図 2 紫外光照射による ZAIS ナノ粒子の発光。左側ほど Zn 含有率が高い粒子。

てもブロードな発光ピーク (半値幅 > 100 nm) であり、粒子中の欠陥サイトに由来する発光であることがわかった。発光収率は、粒子組成と粒子サイズによって変化し、 $x=0.5$  で粒子サイズが 5.7 nm の粒子において最大値の約 80 %を示した<sup>3)</sup>。このように、半導体ナノ粒子の発光が欠陥発光であるにもかかわらずその発光収率が非常に大きいという現象は、従来の二元系ナノ粒子では全く報告されておらず、ZAIS ナノ粒子などの多元系ナノ粒子の特徴であるといえる。

ZAIS ナノ粒子は、その内部に存在する欠陥準位のために、従来のナノ粒子とは異なる光触媒反応が誘起される可能性がある。そこで、最も単純な光触媒反応である水素発生反応をモデル反応として、ZAIS ナノ粒子の光触媒活性を測定し、粒子組成とサイズの影響を評価した<sup>3)</sup>。水-2-プロパノール混合溶媒に分散した ZAIS 粒子を試験管に加えてアルゴンバブリングし、正孔捕捉剤として S<sup>2-</sup>イオンの存在下、キセノンランプ光を照射した。 $x=0.4$  の ZAIS 粒子に光照射することで得られた水素発生量の経時変化を図 3 に示す。いずれの粒子サイズの ZAIS 粒子を用いた場合においても、ほぼ直線的に水素発生量が増加したことから、ZAIS 粒子が効果的に光触媒として作用することがわかる。また、サイズが小さい ZAIS 粒子を用いた場合ほど、水素発生速度が大きくなる傾向が見られた。このことは、量子サイズ効果による電子エネルギー構造の変化によって、粒子中に光生成した電子の還元力が大きくなることによる。種々の組成および粒子サイズをもつ ZAIS ナノ粒子を合成して同様の実験を行ったところ、水素発生反応に対する光触媒反応に対して最適な粒子組成および粒子サイズが存在し、粒子サイズが 4.2~5.5 nm の ZAIS 粒子で  $E_g$  が 2.3~2.4 eV であるときに、最も高い光触媒活性を示すことを明らかにした。

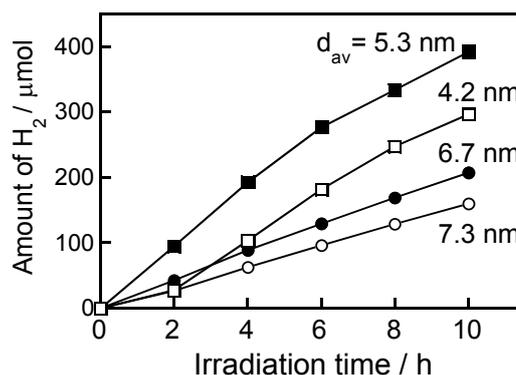


図 3  $x=0.4$  の ZAIS 粒子に光照射することで得られた水素発生量の経時変化。

今後は、このような複合金属カルコゲナイドナノ粒子のもつ欠陥準位を介して多数励起子生成を試みるとともに、生成した光キャリアを用いる新規光反応の開発を行っていく。

- 1) H. Nishi, et al., *J. Phys. Chem. C*, **2013**, *117*, 21055-21063.
- 2) T. Kameyama, et al., *J. Phys. Chem. C*, **2014**, *118*, 29517-29524.
- 3) T. Kameyama, et al., *J. Phys. Chem. C*, **2015**, *119*, 24740-24749.

## 研究紹介：マルチメタル正四面体型ホスト分子のゲストの対称性を反映した多段階光応答性

A02 班 山村正樹

複数の分子が集積して形成される超分子では、個々の分子単独では見られない機能を発現することがある。このような協同的な機能は、非線形の応答を示すことから興味を持たれている。特に、複数の分子の自己集積により形成されるポラス化合物は、ゲスト分子を包接できる協同的ホスト分子として機能する。本研究では、自己集積型ホスト分子に光機能を付与することで、包接するゲスト分子に応答した光機能の制御を目指している。

これまでの研究で、リン原子の特性を利用したおわん型ホスト分子 **1** がフラーレン  $C_{60}$  のホスト分子となることを見出している(図 1)。<sup>1)</sup> ホスト分子 **1** と  $C_{60}$  の共結晶中において、四分子の **1** が集積して点群  $T$  に属する包接場を形成して  $C_{60}$  を包接することを明らかにした。この結果より、**1** を用いた正四面体型の集積型ホスト分子を構築できると考えた。しかし、溶液中における **1** の集積はエントロピー的に不利であるため、安定なホスト分子を得ることができなかった。そこで、金属への配位を用いてホスト分子 **1** を集積させたメタロホストを合成し、ゲスト分子の包接における光物性の変化を検討した。

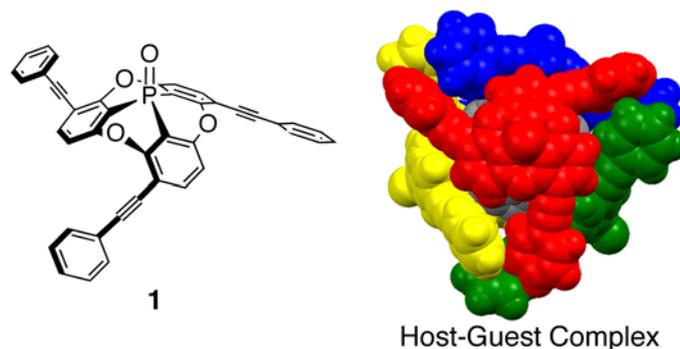


図 1. ホスト分子 **1** およびその  $C_{60}$  包接錯体

ホスト分子 **1** を基本骨格としたおわん型配位子 **L** を新規に合成し、亜鉛イオンと反応させることで正四面体型メタロホスト **2** ( $= L_4Zn_4$ ) を合成した(図 2)。また、**L** と亜鉛イオンとの反応を  $C_{60}$  共存下で行うことで、 $C_{60}$  を内包したメタロホスト  $C_{60}c2$  を合成、単離することにも成功した。NMR, MS, 他各種分光測定により、単離した  $C_{60}$  内包体は溶液中でも安定で  $C_{60}$  の解離は起きていないことが示唆された。

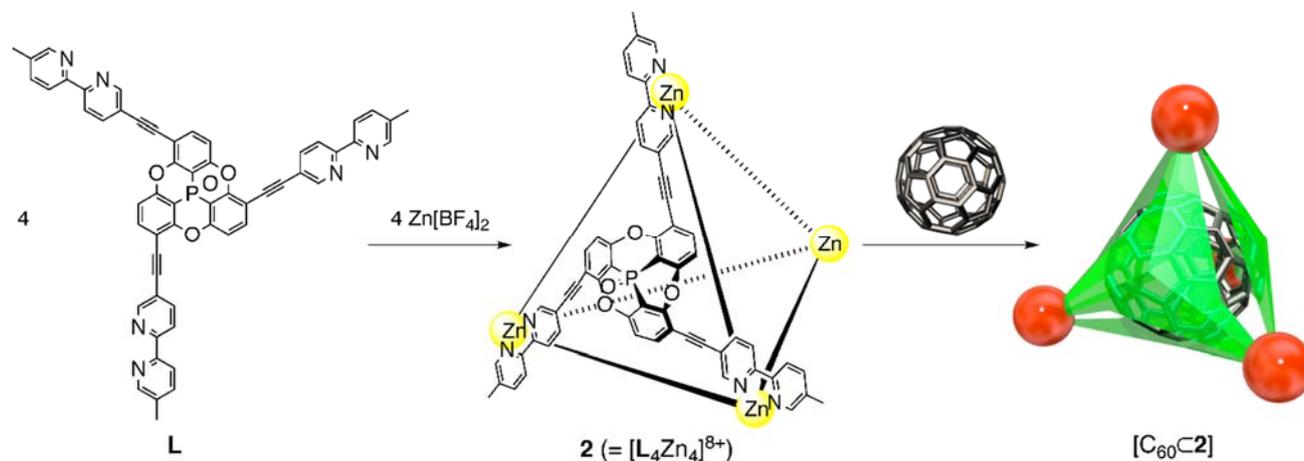


図 2. おわん型配位子 **L** の集積によるメタロホストの合成

正四面体型メタロホスト **2** は溶液中において 460 nm に比較的強い発光を示し、その発光量子収率は 0.41 となった(図 3a)。この発光は配位部位であるピピリジンからの蛍光であると推察される。一方、 $C_{60}$ c**2** では内部の  $C_{60}$  により発光がクエンチしていた。この結果より、金属錯体部位と内部のゲスト分子での励起状態間における相互作用が可能であることが示唆された。また、おわん型分子 **1** や **L** の特徴の 1 つに、曲面構造に基づくキラリティーを有することがある。よって、集積型ホスト分子においても、その内部空孔はキラリティーを有することになる。光学分割した配位子 **L** を用いることで、メタロホスト **2** を純粋なエナンチオマーとして合成することに成功した。光学活性なメタロホスト **2** の  $C_{60}$  包接体の、円二色性スペクトルを測定したところ、500-700 nm の  $C_{60}$  の吸収領域に顕著なコットン効果が観測された(図 3b)。すなわち、メタロホストのキララル包接場によって、 $C_{60}$  の電子状態にキラリティーが生じていると言える。

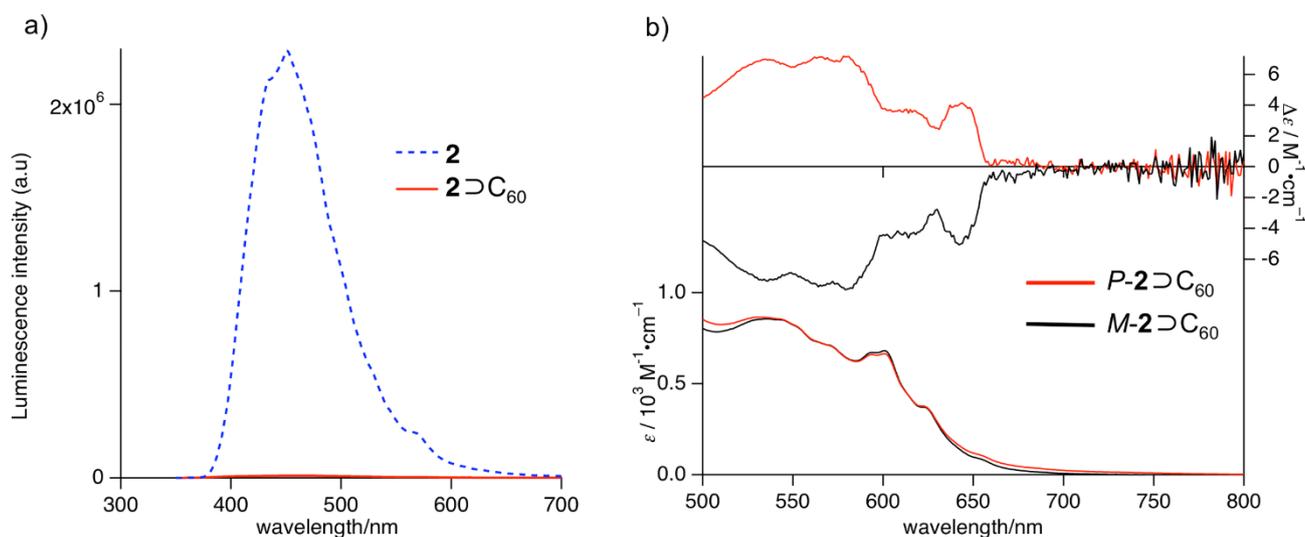


図 3. キラルメタロホストおよび  $C_{60}$  包接体の発光(a)および円二色性(b)スペクトル

以上、研究の第一段階として、正四面体型メタロホストの合成とゲスト分子の包接と分光特性の関係を明らかにした。四つの金属錯体部位を有する正四面体型メタロホストでは四段階の励起状態を取りうるが、励起に伴って対称性が変化するため、ゲスト分子の対称性に合わせてホストの励起状態を制御できると期待される(図 4)。現在、d-ブロック金属錯体の比較的超寿命の励起状態を用いて、ゲスト分子が制御する高次励起状態を目指して検討を行っている。

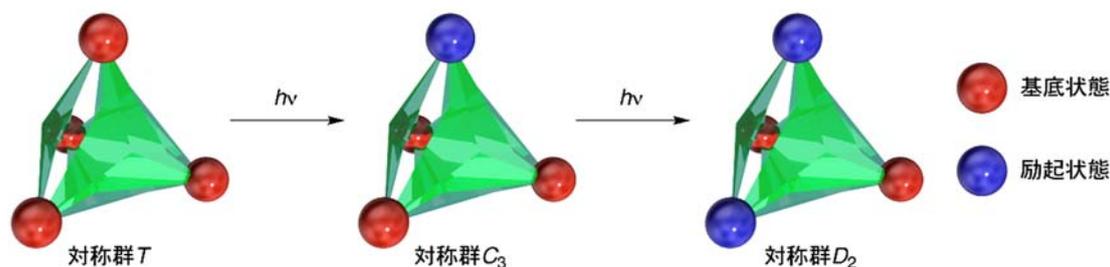


図 4. 励起状態に応じて変化するメタロホストの対称性

1) M. Yamamura, T. Saito, T. Nabeshima, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 14299-14306.

研究紹介：有機無機複合分子協調による光エネルギー変換機能の精密制御

A02班 羽曾部 卓

半導体材料としての利用に大きな期待が高まる有機色素材料は元来ナノメートルサイズ程度の個々に特有な化学構造を有している。したがって、合成・超分子化学的手法の基盤である化学結合を巧みに使い分けることにより、単一または複数の構成分子による集合体を分子レベルで精密に構造制御できるだけでなく、逆に巨視的な積み上げも可能となる。このような超分子化学的手法は光電変換や光触媒などの光エネルギー変換プロセスに必須な機能である光吸収・電荷分離などの機能発現に適した分子集合体作製にも応用できる。本稿では分子集合体の階層構造制御による光エネルギー変換機能発現について最近の研究成果について述べたい。

我々はこれまでに亜鉛テトラピリジルポルフィリン[ZnP(Py)<sub>4</sub>]によって構成される特異な六角柱型結晶特性を利用して中空構造を有するナノチューブ状棒状分子集合体と光エネルギー変換系への展開を行ってきた。[1] 本研究では、新たに ZnP(Py)<sub>4</sub> ナノチューブ（外層）の高い光捕集および酸化還元機能と内包される Pt/TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の光触媒機能を組み合わせた新規なポルフィリンナノロッド[Pt/TiO<sub>2</sub>-ZnP(Py)<sub>4</sub> nanorod]の作製と光触媒特性評価を行った。

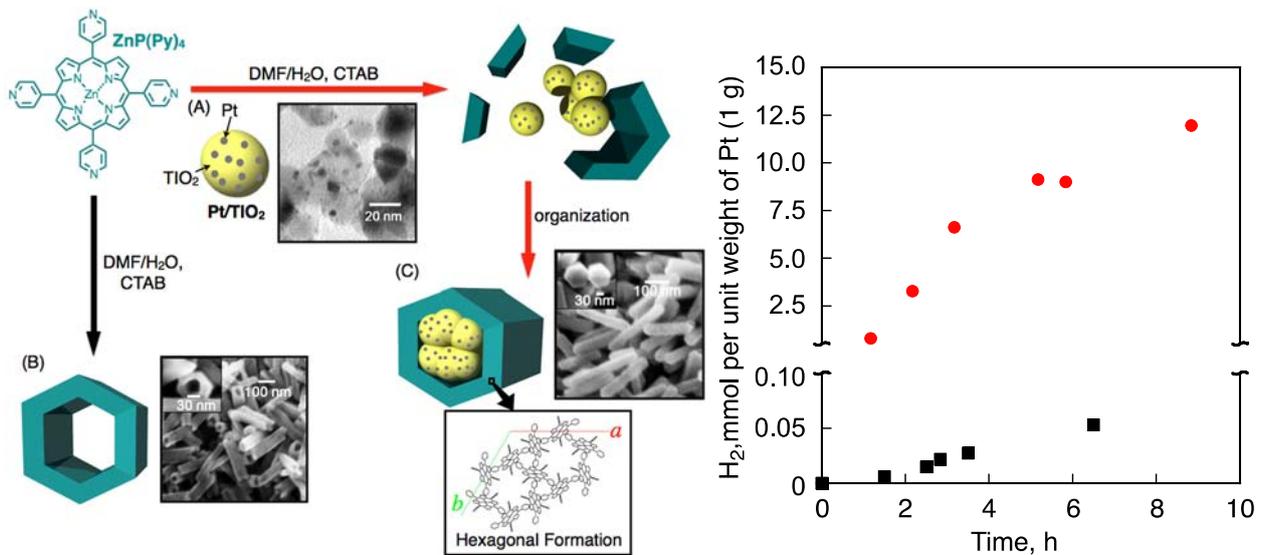


図1 (左図) Pt/TiO<sub>2</sub>-ZnP(Py)<sub>4</sub> nanorod の集積化の概略 電子顕微鏡図 (A) Pt/TiO<sub>2</sub> (TEM) (B) ZnP(Py)<sub>4</sub> nanotubes (SEM) (C) Pt/TiO<sub>2</sub>-ZnP(Py)<sub>4</sub> nanorods (SEM) (右図) 可視光照射条件下 ( $\lambda > 420 \text{ nm}$ )における単位白金量 (1g) あたりの水素発生量時間依存性 サンプル溶液：アスコルビン酸 ( $3.8 \times 10^{-2} \text{ M}$ )を含むフタル酸緩衝液 (pH = 4.5) ● Pt/TiO<sub>2</sub>-ZnP(Py)<sub>4</sub> nanorods ■ Pt/TiO<sub>2</sub>とZnP(Py)<sub>4</sub>の単純な混合物 (参照系)

Pt/TiO<sub>2</sub> ナノ粒子は過去の報告例などに従って合成した (図 1A)。ポルフィリンナノロッドは 0.80 mM cetyltrimethylammonium bromide (CTAB)水溶液 (15 mL) を調整し、一方で 0.25 mM ZnP(Py)<sub>4</sub>および Pt/TiO<sub>2</sub>ナノ粒子 ( $0.5 \text{ g L}^{-1}$ )の DMF 溶液を別途調整した。その後、DMF 溶液を水溶液に混ぜ合わせて室温で 30 分間攪拌し、集合体を作製した。走査型電子顕微鏡 (SEM) にて構造評価を行ったところ、Pt/TiO<sub>2</sub> 粒子を含まない集合体[ZnP(Py)<sub>4</sub> nanotube]では中空構造を有する多数のチューブ状集合体が観測されるが (図 1B)、Pt/TiO<sub>2</sub> 粒子を含む場合は図 1C のよ

うに中空内部が埋まった棒状構造となる[Pt/TiO<sub>2</sub>-ZnP(Py)<sub>4</sub> nanorod]。次に、フタル酸緩衝液 (pH = 4.5) 中、電子源としてニコチンアミドアデニンジヌクレオチド(NADH)もしくはアスコルビン酸を用いて 420 nm 以下の紫外領域をカットしたキセノンランプ光 (300 W) を用いて光触媒反応を行った。10 時間光照射を行ったところ、ガスクロマトグラフィーにて 6 μmol の水素発生を確認した。また、ZnP(Py)<sub>4</sub> ユニットの内包の効果について検討するために、単位白金量当たりの水素発生量を比較したところ、ZnP(Py)<sub>4</sub> 六角柱構造に内包化された場合は 100 倍以上の水素発生量を観測した (図 1 右) 。[2]

次に、平面性含窒素型トリフェニレン (1,4,5,8,9,12-hexaazatriphenylene) 誘導体の一つである HAT-TIm (図 2A) は良好な電子アクセプター分子である。代表的な電子ドナー分子である平面性ポルフィリンと均一良溶媒中で単純に混ぜ合わせると、特異な Face-to-Face 型 Charge-Transfer (CT) 錯体を形成する (図 2B)。10 μM ポルフィリン溶液 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) での紫外可視吸収スペクトルによる滴定実験では 800 nm までに及ぶ CT 吸収帯が観測された (図 2B)。また、Job's Plot より 1 : 1 の CT 錯体形成が示唆され、錯形成定数を  $1.3 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$  と決定した。この結果は蛍光消光や <sup>1</sup>H NMR の結果とも良い一致を示した。この CT 錯体の光エネルギー変換機能を検討するために、過渡吸収スペクトルによる解析を行った結果、1 ps 以内の超高速光誘起電子移動 ( $> 10^{12} \text{ s}^{-1}$ ) が確認された。単純な平面分子同士の混ぜ合わせであることを考慮すれば、極めて大きな速度定数である。さらに、ポルフィリンと HAT-TIm の超分子会合形成による一次元パターンニング構造の観測にも成功した。[3]

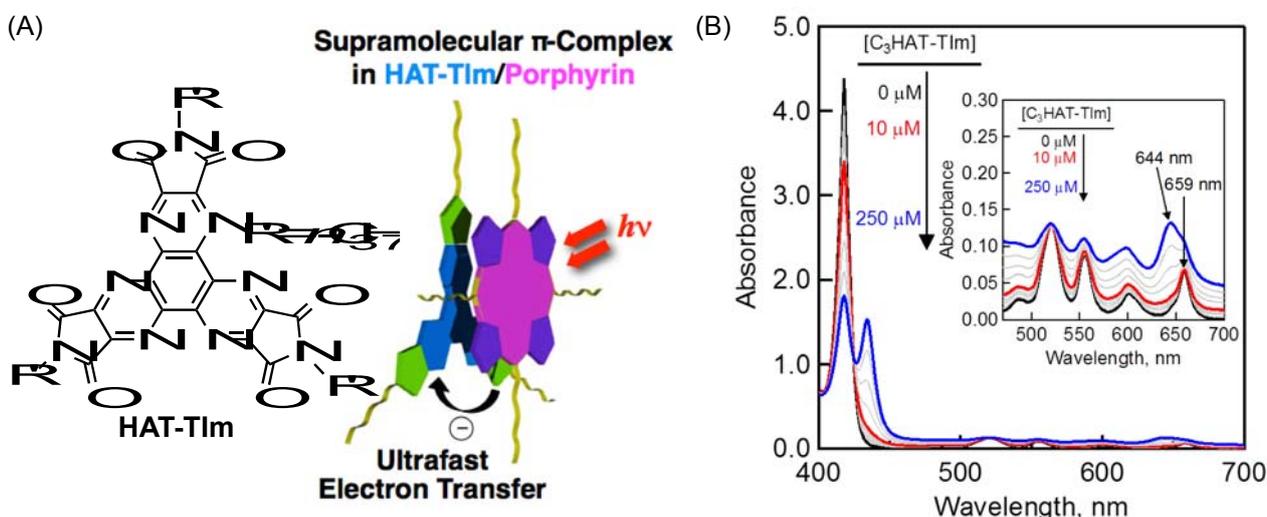


図 2 (A) HAT-TImの化学構造とHAT-TImとポルフィリン[H<sub>2</sub>P]から構成される超分子型CT錯体の概略 (B) CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>中でのHAT-TIm (0–250 μM) 滴下に伴うポルフィリン([H<sub>2</sub>P] = 10 μM)の吸収スペクトル変化 挿入図：H<sub>2</sub>P–HAT-TIm錯体における幅広いCT吸収帯

最後に、本稿では主に光捕集能を向上させるため、ポルフィリンを色素分子として用いた系を紹介したが、本新学術領域研究では更なる高効率化をめざし、上記の光エネルギー変換過程に多励起子生成過程を含むような集合体の設計・合成についても取り組んでいる。

参考文献 [1] *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 1771-1780. [2] *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 4441-4449. [3] *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 1498-1509.

## 研究紹介：非平衡分子集合体の電子励起状態での光応答協同性発現機構の解明と電子準位制御

A03 班 伊藤冬樹

光機能性有機分子の蛍光特性は、一分子状態と集合体とで異なる場合が多く、分子設計のみでは予測不能であることが知られている。また、その集合体形成にともなう光応答挙動は協同的作用に起因した閾値的な変化を示す場合が多い。我々は、有機分子集合状態における分子間の協同的な相互作用にともなう電子状態変化に着目して研究を進めてきている。これまでに、ポリビニルアルコール薄膜中における高分子薄膜中でのペリレン誘導体の分子集合化にともなう蛍光変化を検討し、色素分子の集合サイズ変化にともなう蛍光特性、ならびに光によって誘起される集合形態の変化について報告してきた<sup>1)</sup>。ここでは、分子集合状態に依存して協同的光応答を示す会合誘起増強発光分子の分子集合化初期過程のダイナミクス、さらに力学的な外部摂動によって蛍光色変化を示す蛍光性メカノクロミック分子の分子集合化ダイナミクスと結晶核生成機構について紹介する。

### 1. 会合誘起増強発光現象 (AIEE) を利用した結晶生成ダイナミクスの検討

我々は、高分子含有ペリレン溶液の溶媒蒸発過程における蛍光スペクトル変化を用いて分子集合化過程をプローブできることを報告している<sup>2)</sup>。しかしながら会合体種からの蛍光に比べて単量体種の蛍光は強く、結晶生成初期過程での会合体形成を鋭敏に観測することは困難である。近年、溶液状態では蛍光をほとんど示さず、固体等の凝集状態を形成することによって蛍光を示す、会合誘起発光 (AIE) あるいは、会合誘起増強発光 (または発光増強, AIEE) 現象が注目されている。そこで、我々は凝集構造形成によって発光を示すスチルベン誘導体 (CN-MBE) を用いた溶媒蒸発過程における分子集合化ダイナミクスについて検討した<sup>3)</sup>。

CN-MBE の 1,2-ジクロロエタン溶液を調製し、液滴の溶媒蒸発過程における蛍光スペクトルを測定した。滴下直後の蛍光スペクトルは、480 nm にピークおよび 440 nm に肩を示す微弱なものであった。スペクトルの面積強度は、溶媒蒸発にともない増加した。480 nm のピークは、J 会合体に帰属されている。また、440 nm のピークは、蛍光スペクトルの高分子薄膜中での色素分散濃度依存性および溶液の温度依存性から、平面形単量体に帰属された。図 1 に  $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  溶液の溶媒蒸発にともなう 480 nm の強度変化を示した。蛍光強度は滴下後 98 秒から増加し始め、112 秒でほぼ一定になった。以上の結果は、結晶生成にともない、蛍光強度は増加することを示している。次に、発光種の変化について検討した。図 1 の青丸は、観測されたスペクトルを波形分離することで算出された J 会合体の存在割合を示す。存在割合は、滴下後 98 秒から増加しはじめ、102 秒でほぼ 100% に到達した。これらの時間は前述の蛍光強度が増加し始める時間、およびその最大強度の 50% になる時間 ( $t_{\text{half}}$ )

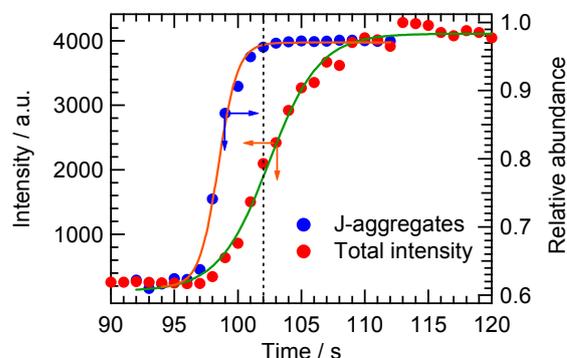


図 1  $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  の溶液の蒸発過程における CN-MBE の蛍光強度 (波長 480 nm) の時間変化と J 会合体の割合の変化。

とそれぞれ一致した。ここで、結晶核形成から結晶成長のモデルとして「核形成律速反応モデル」が報告されており、その過程はシグモイド関数を用いて現象論的に説明できる。このモデルを本系に適用したところ、観測された蛍光強度変化を再現することができた（図1の実線）。このことは、AIEEによる蛍光強度の時間変化から結晶生成速度を評価できることを意味する。また、J会合体の形成と蛍光強度変化に時間差があること、および  $t_{\text{half}}$  と完全にJ会合体へ変化した時間が一致したことから、J会合体の形成は結晶生成過程の誘導段階および律速段階であることを示唆している。本手法は、結晶生成初期過程のダイナミクスの観測に有効である。現在、ナノ粒子形成にともなうCN-MBEの蛍光スペクトルおよび蛍光寿命変化と結晶生成過程との関係についてSEM像観測を含めて詳細に検討している。ナノ粒子分散溶液中の貧溶媒（水）の体積分率を変化させることによってCN-MBEの溶解性を制御し、結晶生成過程と蛍光変化との関係の評価を進めている。

## 2. 蛍光性メカノクロミック分子の協同的な非平衡分子集合化にともなう光応答挙動

ジベンゾイルメタンフッ化ホウ素錯体 ( $\text{BF}_2\text{DBM}$ ) は、アモルファス-結晶相転移に基づく蛍光性メカノクロミズムを示す分子である<sup>4)</sup>。 $\text{BF}_2\text{DBM}$ の溶液液滴の蒸発過程における蛍光スペクトル変化を測定した（図2a）。溶液状態では、波長433nmにピークをもつ紫色の発光を示す。時間経過とともに550nm付近の橙色を示す蛍光強度が増加した。その後、この蛍光は445, 470nm付近の青色を示す蛍光強度の増加にともない減少した。紫色、橙色、青色の蛍光はそれぞれモノマー、アモルファス相、結晶に由来するものと帰属した。図2bは各時間で観測されたスペクトルの波形分離によって得られた相対蛍光強度の時間変化である。この変化は、図2cに示すスキームによって説明可能である。過渡的に観測された発光種はアモルファス的な非平衡分子集合状態からの光応答挙動であり、結晶核生成初期段階におけるクラスターの分子種の存在を示唆している。これは、現在結晶核生成過程の研究で提案されている「二段階核形成モデル」を支持している。

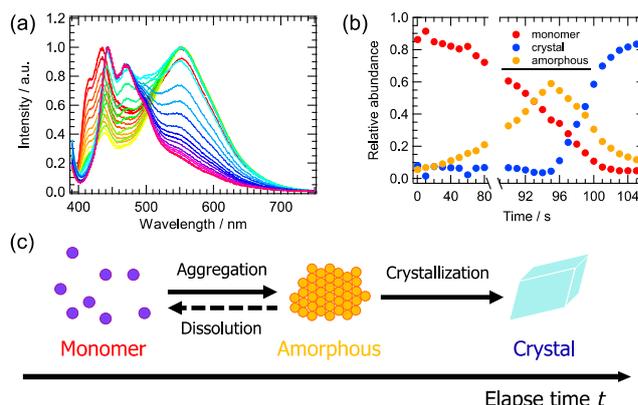


図2 (a) 溶媒蒸発にともなう蛍光スペクトル変化. (b) 蛍光強度の時間変化. (c) 分子集合化過程のスキーム.

今後この手法を結晶多形発現現象や自己組織化ナノファイバー等の形成ダイナミクスの観測に適用し、協同的な光応答挙動をプローブとして高次複合光応答系の分子凝集状態・形態変化に関する評価を進め、さらに複合光応答系への展開をめざす。

- 1) F. Ito, H. Sato, Y. Ugachi, N. Oka, S. Ito, H. Miyasaka, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2015**, 14, 1896-1902.
- 2) F. Ito, Y. Kogasaka, K. Yamamoto, *J. Phys. Chem. B*, **2013**, 117, 3675-3681.
- 3) F. Ito, J. Fujimori, *CrystEngCommun.*, **2014**, 16, 9779-9782.
- 4) F. Ito, T. Sagawa, *RSC Adv.*, **2013**, 3, 19785-19788.

## 研究紹介：プラズモニックチップによる光応答性分子薄膜界面の局所的構造制御

A03 班 田和圭子

金属薄膜でコートされた波長オーダーの周期構造をもつ基板をプラズモニックチップ (Fig.1) とよぶ。プラズモニックチップはプリズムを使うことなく光を直接基板に照射して基板表面で電場を増強させることができる (= 格子結合型表面プラズモン共鳴: GC-SPR)。その増強電場を利用して、我々はこれまでに表面プラズモン励起増強蛍光法による高感度イムノセンシング(1)や細胞の高感度蛍光イメージング(2)に取り組んできた。

本研究では、光応答性分子の光異性化を局所的に促進する場としてプラズモニックチップを利用し、光応答性分子薄膜における局所的な光異性化と、それによって誘起されるマクロな構造変化 = 結晶化を *in situ* 顕微分光イメージング法で観察することによって、マイクロ→マクロへの構造変化の過程を明らかにする計画である。光応答性色素としては当該領域 A03 班の内田らが報告したジアリールエテン (Angew. Chem. Int. Ed., **49**, 6942 (2010)) を用い、プラズモニックチップ上にジアリールエテン薄膜を調製する予定である。顕微鏡下で対物レンズを通して、開環体→閉環体へは UV 光照射で、閉環体→開環体へは可視光照射によって異性化し (Fig. 2)、異性化過程と結晶化過程を分光イメージングと明視野イメージングで追跡する。

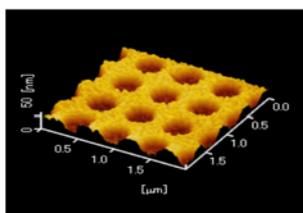


Fig. 1 二次元周期構造をもつプラズモニックチップの AFM 像

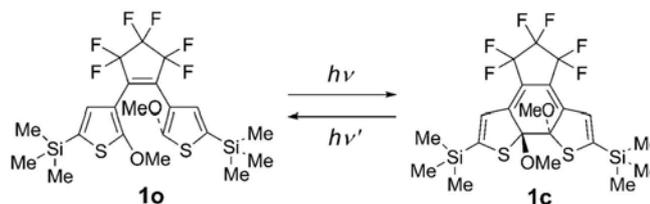


Fig.2 ジアリールエテンの開環体 (左: 1o) と閉環体 (右: 1c)

プラズモニックチップについては、我々がこれまで用いてきた銀薄膜プラズモニックチップは、表面プラズモン共鳴による電場増強強度が大きい、UV 光領域には対応していないため、アルミニウムプラズモニックチップを作製し光学特性評価を行うことを 1 つ目の課題とする。また、観察システムについては、CCD カメラと分光器を備えた正倒立顕微鏡を用い、ジアリールエテン膜の異性化と結晶化についてイメージングと分光とが同時計測できるシステムをつくる。顕微鏡は適当なフィルターユニットを使うことで、プラズモニックチップ上のジアリールエテン薄膜の光異性化を引き起こすポンプ光と観察のためのプローブ光の照射を行うことができる。また、落射光、透過光、プラズモン場を利用して、局所的な照射を選択することもできる。よって、ジアリールエテン薄膜の局所的な光異性化反応過程とマクロな結晶構造転移の *in situ* 観察システムの構築が 2 つ目の課題である。3 つ目の課題として、多光子励起による光異性化と結晶化誘起を行う計画である。近赤外域波長の光照射では、アルミよりも電場増強が期待される銀を利用するほうが有効と考えられるので、

銀プラズモニックチップ上でのジアリールエテン薄膜で多光子励起による光異性化と結晶化を目指したい。

構築した in situ 顕微分光観察システムで、ジアリールエテン薄膜の光異性化と結晶化を顕微分光イメージングした結果を Fig.3 に示す。暗所で閉環体のジアリールエテン薄膜をスライドガラス上に作製し (a,d)、UV 光を照射した。室温暗所で静置 41 時間後に観察した結果、針状結晶(b)を確認し、500~700nm に閉環体に帰属できる吸収ピークを確認した (e)。さらに、波長 500nm 以上の可視光を照射すると、閉環体に戻り(f)、針状結晶も消失する様子(c)が確認できた。今後はプラズモニックチップ上でジアリールエテン薄膜の光応答挙動の観察を行う。

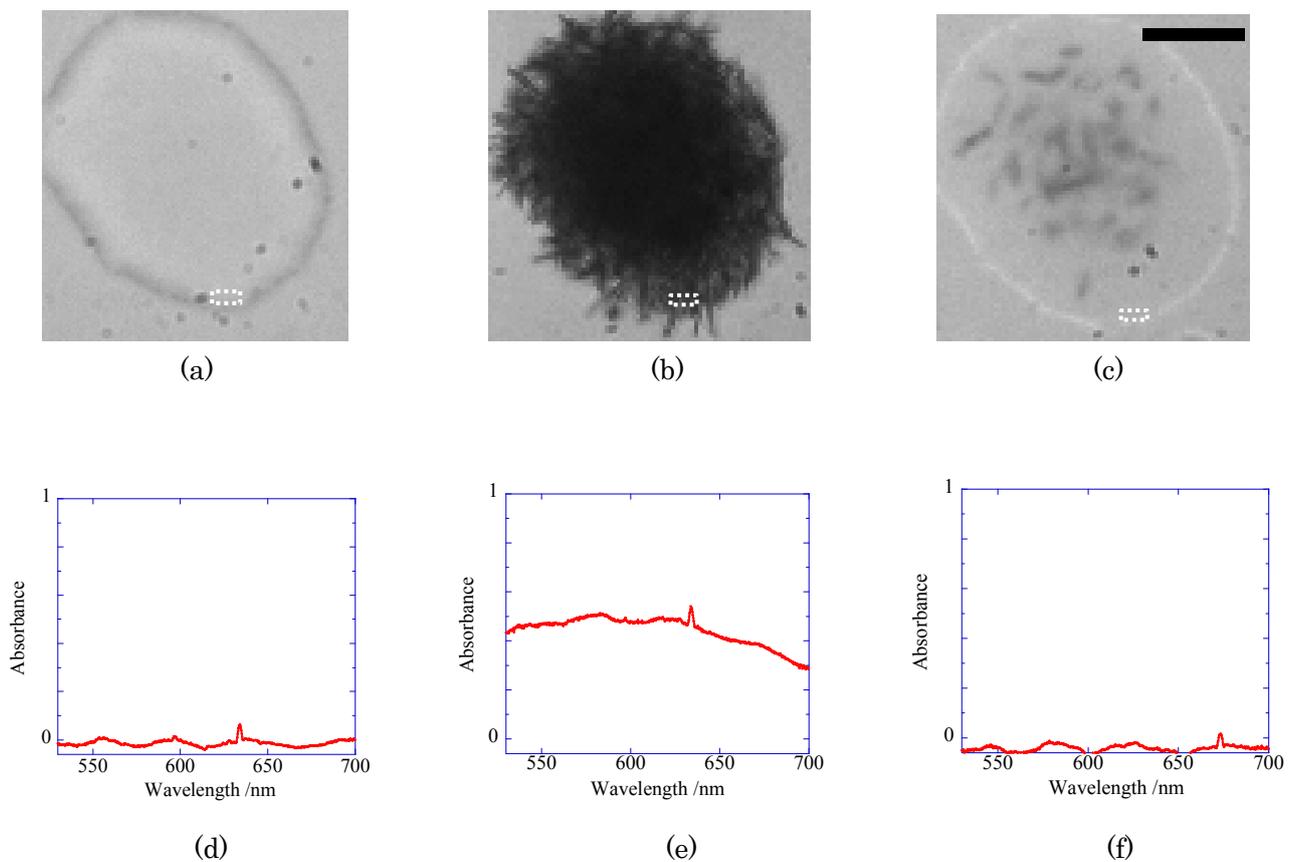


Fig. 3 ジアリールエテン薄膜の明視野像 (a – c)と点線四角で囲んだ部分の吸収スペクトル (d – f)。 (a), (d) : 暗所で作製した閉環体ジアリールエテン薄膜、(b), (e) : 閉環体の薄膜を UV 光照射した 41 時間後 (閉環体)、(c), (f) : 閉環体の薄膜を可視光照射した直後 (開環体)。バーは 20 $\mu$ m。

- 1) K. Tawa, F. Kodo, C. Sasakawa, K. Nagae, Y. Nakamura, A. Nozaki, and T. Kaya, *Analytical Chemistry*, **2015**, 87, 3871–3876.
- 2) K. Tawa, C. Yasui, C. Hosokawa, H. Aota, and J. Nishii, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**, 6, 20010–20015.

## 会議報告 : 10th PHENICS International Network Symposium

A03 班 小林 洋一

PHENICS (日本、フランス、ドイツ、ロシア、中国のフォトクロミズムに関連する研究者らによって構成された組織) によるシンポジウムが 2015 年 11 月 23 日~26 日においてフランスのコルシカ島にて開催された。ナポレオンの生誕地として有名なコルシカ島へは飛行機でパリから 2 時間、空港から 1 時間程度チャーターバスに乗り、学会会場までたどり着いた。会場は宿舎と会場が同じ敷地内にあるセミナーハウスのような場所であり、一日の生活をその施設内で完結できたため、海辺に面したきれいな景観を楽しみつつ、サイエンスに没頭するには最適な環境であった。

参加者は 60 名ほどであり、フランス、ドイツ、日本、ロシア、中国からバランスよくスタッフや学生が参加していた。本新学術領域関係者としては、朝日剛教授 (愛媛大)、阿部二郎教授 (青学大)、河合壯教授 (奈良先端大)、松田建児教授 (京大)、宮坂博教授 (阪大)、横山泰教授 (横国大)、及び各研究室のスタッフや学生らが参加した。会議は、ストラスブール大の Paolo Samori 教授の基調講演 "When Light Meets Matter: the Use of Photochromic Molecules to Fabricate Multifunctional Systems and Devices" で幕を開け、3 日間活発な議論が行われた。

1 日目の夕方からポスター発表があったが、その形式は外の庭の上部に張られたワイヤーにポスターを吊るして発表するという画期的な方法であった。少々肌寒くはあったが、外の景色を楽しみながら日が沈んだ後も活発な議論が行われた。夕食では、Lille 第 1 大学の Michel Sliwa 博士や ENS Cachan の中谷教授らをはじめとした多くの海外研究者らと交流を深め、今後の日本と海外とのネットワークをより発展させていくためのディスカッションが深夜まで行われた。

二日目の午前に行われたキール大学の Rainer Herges 教授の講演では、金属ポルフィリンの配位環境をアゾベンゼンで光制御する研究を発表しており、光エネルギーの緩和過程を詳細に明らかにするだけでなく、その分子骨格を用いた MRI 用プローブに発展させる応用研究までも行った大変興味深い発表だった。昼食後は、コルシカ島で最も古い市街地をめぐるバスツアーに参加した。残念ながら 11 月は観光地として完全にシーズンオフであり、周辺のレストランやお店は全て閉店していたが、市街地までの道のりで見た景色や町並みは絶景であり、他にはない貴重な体験をすることができた。

三日目には、PHENICS のこれまでの活動を振り返る講演がいくつかあり、10 数年かけて形成した PHENICS の国際ネットワークの重みと重要性を再認識した。筆者自身も、このような温かい研究ネットワークを通じて、これまでになかった国外研究者らとの新たなつながりができたことをうれしく思う。今回の学会を運営していただいた Christophe Coudret 教授, Jean-Claude Micheau 教授, Michel Sliwa 博士に感謝申し上げたい。



集合写真



屋外で行われたポスター発表の風景

## 会議報告：27<sup>th</sup> International Conference on Photochemistry

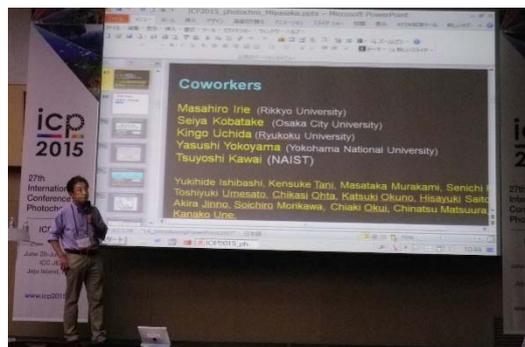
A03 班 石橋千英

27<sup>th</sup> International Conference on Photochemistry —ICP2015—が、2015年6月28日～7月3日、大韓民国済州島の International Convention Center Jeju (ICC Jeju) にて開催された。ICPは1962年にはじまり、今年で27回目を迎えた歴史ある国際会議であり、光化学分野の専門家が集まり議論する場である。

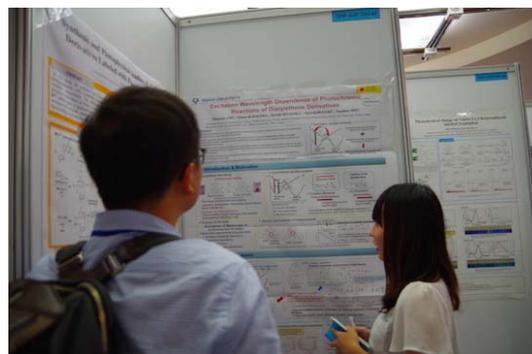
今回の会議は Prof. K. B. Yoon (Sogang University) を chair として運営され、“Artificial Photosynthesis (AP)”、“Photocatalysis and Solar Cells (PC/SC)”、“Organic and Inorganic Photochemistry (OP/IP)”、“Physical Photochemistry (PP)”の4つの分野に分かれて4会場並行で行われた。学会開催直前に韓国国内での MERS の感染者発見と感染拡大があり、参加者の減少が懸念されたが、直前のキャンセルは92名であり、参加者は39カ国から703名（うち605名の発表者、海外からは約230名）となっていた。また常に会議に参加している研究者、新進気鋭の研究者、さらにはPDや大学院生などの若手研究者も多く参加していた。そのうち日本の大学・研究機関からの参加は約80名であり、本新学術領域関係者としては領域代表の宮坂博教授（大阪大学）やA01班の玉井尚登教授（関西学院大学）、A02班の松田健児教授（京都大学）、A03班の朝日剛教授（愛媛大学）をはじめ約20名が参加した。

学会会期中の済州島の気候は、日本とほぼ同じで梅雨にあたるが、雨は1日のみで比較的快適に過ごすことができた。プログラムは、毎日最初のセッションとして Plenary lecture があり、その後4つの会場に分かれて、Invited lecture および Oral presentation がそれぞれの会場で行われた。最初の2日間は午後にも Plenary lecture があつた。Plenary および Invited lecture は合計で67件あつた。そのうち本領域に関連する主な発表として、評価グループの Prof. J. Hofkens (KU Leuven) の Plenary lecture、同グループの増原宏教授（台湾交通大）および領域代表の宮坂博教授の Invited lecture があつた。一方、Oral presentation は合計168件あり、上記の計画班メンバーに加えて、上野貢生准教授（北海道大学）、Biju V. Pillai 博士（AIST）、深港豪准教授（熊本大学）の公募班メンバーも発表を行った。また6月28日と7月2日には、ポスターセッション（18時～21時）が開催され、合計で370件の発表があつた。ポスターセッション前に学生による3分間の Short oral presentation（フラッシュトーク）が行われた。そのためにポスター発表者（特に Short oral presentation を行った学生）は、飲食する暇もなく次々に聴衆がポスターに訪れたために濃密な議論が行うことができた。

7月1日には済州島観光が企画されて、希望者は任意で参加できた。またバンケットが Shilla Hotel 敷地内の Function Lawn で行われ、韓国式焼肉や済州島名物の海産物も登場し、舌鼓を打ちつつ研究の話を種に国内外の研究者と交流が深められていた。最終日も17時過ぎまでセッションが組まれており、内容盛りだくさんの会議となった。次回の会議は2年後にフランスの Strasbourg で開催される予定である。



宮坂領域代表の Invited lecture



Poster presentation の一コマ

## 会議報告：2015 年光化学討論会

A02 班 ハッ橋知幸

2015 年の光化学討論会は 9 月 9 日 (水) ~11 日 (金) の 3 日間にわたり、大阪市立大学杉本キャンパス (写真) にて開催された。討論会の主題は光化学全般 (光物理化学、有機光化学、無機光化学、生体関連光化学、光エネルギー変換、人工光合成、光機能物質、発光材料、環境問題など) であり、特別講演、受賞講演、一般口頭発表、ポスター発表、そしてシンポジウムから構成される。大阪市立大学は 2015 年に開学 135 周年を迎え、これまでに小泉正夫先生、又賀昇先生、井本稔先生、松浦輝男先生、西本吉助先生、中島信昭先生らが在職し、現在も光



化学に関わる研究者が多数在籍している。さらに光合成に関わる研究者を擁する複合先端研究機構および人工光合成研究センターがあり、光科学に関わる学内の研究者は総勢 40 名をこえる。本年は大阪市立大学にとって節目の年であるだけでなく、光に関わる者にとっては関連の深い国際光年 (International year of light and light-based technologies) にあたり、本討論会は国際光年の記念イベントである。討論会では 137 件の一般口頭発表、301 件のポスター発表、3 つのシンポジウムにおける 18 件の招待講演、9 件の受賞講演、そして男女共同参画・若手研究者交流ランチョンシンポジウムにおける 3 件の招待講演と、合計 468 件の講演が行われた。討論会参加登録者は一般 319 名、学生 302 名、招待者 25 名の計 646 名であった。

本討論会では領域代表の宮坂博先生が光化学討論会特別講演賞を受賞され、受賞・特別講演が 3 日目午後に行われた。また、2014 年度の光化学協会賞受賞者である小畠誠也先生 (A03 班) の受賞講演が 2 日目に行われた (写真)。さらに伊藤冬樹先生 (A03 班) が 2015 年度の光化学協会奨励賞を受賞され、当領域からは次の 10 名の学生が学生発表賞を受賞した。最優秀学生発表賞 (口頭、



Photochemical & Photobiological Sciences Presentation Prize (RSC)) : 瀬戸浦 (宮坂研 D2)、最優秀学生発表賞 (口頭、Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews Presentation Prize (Elsevier)) : Li Ruiji (河合研 D2)、優秀学生発表賞 (口頭) : 奥畑智貴 (玉井研 D1)、最優秀学生発表賞 (ポスター、Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry Presentation Prize (Elsevier)) : 成島魁至 (Vacha 研 M2)、最優秀学生発表賞 (ポスター、Journal of Material Chemistry A Presentation Prize (RSC)) : 辻岡創 (小畠研 M2)、優秀学生発表賞 (ポスター) : 新井悠平 (宮坂研 M2)、金澤類 (河合研 D2)、岡本拓也 (ハッ橋研 M1)、阪口彬 (松田研 M1)、前田尚生 (松田研 M1)。

## ニュース一覧

### 第1回「高次複合光応答」若手の会

2015年7月31日-8月1日の日程でホテルコスモスクエア国際交流センターにて行いました。

【招待講演】

関修平先生（京大院工）、伊藤肇先生（北大院工）

【チュートリアル講演】

佐藤徹先生（京大院工）、森直先生（阪大院工）、廣理英基先生（京大 iCeMS）、楊井伸浩先生（九大院工）

最優秀ポスター賞、PPS Poster Prize

内藤和香奈（立命館大、A02 前田研）

優秀ポスター賞

新井悠平（大阪大、A01 宮坂研）、生澤孝裕（青山学院大、A03 阿部研）、香村惟夫（早稲田大、A01 井村研）、阪口彬（京都大、A02 松田研）、中濱龍源（大阪市大、A03 小島研）、野田玲央奈（名古屋大、A03 関研）

### 受賞

2015.05 :

関 隆広（東工大：A03 班）研究室の大野慶太君（M2）が第64回高分子学会年次大会(2015年5月27-29日 札幌コンベンションセンター)において優秀ポスター賞を受賞しました。

2015.06:

松田建児（京都大：A02 班）グループの阪口彬君（M1）が第36回光化学若手の会(2015年6月6-7日 静岡大学)優秀ポスター賞を受賞しました。

2015.07:

小島誠也（阪市大・A03 班）グループの北川大地特任助教が22nd International Conference on the Chemistry of the Organic Solid State (2015年7月12-17日 新潟朱鷺メッセ)において Young Scientist Award を受賞しました。

廣瀬崇至助教（松田建児グループ連携研究者：A02 班）が16th International Symposium on Novel Aromatic Compounds(2015年7月5-10日 Madrid, Spain)で J. Mater. Chem. C Poster Prize を受賞しました。

2015.09:

第26回基礎有機化学討論会において（2015年9月24-26日 愛媛大学）、久保孝史（大阪大：A01 班）研究室の内田一幸君（D3）が Organic & Biomolecular Chemistry 賞を受賞しました。松田建児（京都大：A02 班）研究室の横山創一君（D3）が、ポスター賞を受賞しました。

川村出（横山泰グループ研究分担者：A02 班）研究室の重田安里寿さんが The 6th Asia-Pacific NMR symposium（2015 年 8 月 13-16 日 香港）において Poster Award を、The 19th International Society of Magnetic Resonance Conference(2015 年 8 月 16-21 日) において Student Travel Award を受賞しました。

2015 年光化学討論会（2015 年 9 月 9-11 日 大阪市立大学）において、伊藤冬樹准教授（A03 班）が第 14 回光化学協会奨励賞を受賞いたしました。宮坂博教授（A01 班）が光化学討論会特別講演賞を受賞いたしました。

本領域メンバーの研究室の学生が講演賞、ポスター賞など計 10 件を受賞しました

Photochemical & Photobiological Sciences Presentation Prize

瀬戸浦健仁君（D2） 宮坂博（大阪大：A01 班）研究室

Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews  
Presentation Prize

LI Ruiji 君（D2）河合壯（奈良先端大：A02 班）研究室

Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry Presentation Prize

VACHA Martin（東京工業大：A03 班）研究室の成島魁至君（M2）

小畠誠也（大阪市大：A03 班）研究室の辻岡創君（M2）

優秀学生発表賞（口頭）

奥畑智貴君（D2）玉井尚登（関西学院大：A01 班）研究室

優秀学生発表賞（ポスター）

宮坂博（大阪大：A01 班）研究室の新井悠平君（M2）

河合壯（奈良先端大：A02 班）研究室の金澤類君（D2）

八ッ橋知幸（大阪市大：A01 班）研究室の岡本拓也君（M1）

松田建児（京都大：A02 班）研究室の阪口彬君（M1）

松田建児（京都大：A02 班）研究室の前田尚生君（M1）

関 隆広（東工大：A03 班）研究室メンバーが 2015 年日本液晶学会討論会・液晶交流会（2015 年 9 月 6-9 日 東京工業大学）において論文賞（A 部門）と虹彩賞を受賞しました。

論文賞:福原 慶（元 D3）、永野 修作（准教授）、原 光生（助教）、関 隆広

虹彩賞:野田玲央奈（M1）

関 隆広（東工大：A03 班）研究室の後藤峻介君（M1）が第 153 回東海高分子研究会講演会（2015 年 9 月 4-5 日 サンパーク犬山）にて学生奨励賞を受賞しました。

2015.10:

関 隆広（東工大：A03 班）研究室の水野佑君（M2）が 19th International Symposium on Advanced Display Materials and Devices（2015 年 10 月 22-25 日 韓国慶州）で優秀ポスター賞を受賞しました。

河合壯（奈良先端大：A02 班）研究室の谷口祐基君（M2）が International Symposium for Photo- and Electro-Molecular Machines, PEM2（2015 年 10 月 6-7 日 Toulouse,

France)にて The Best Student Poster Award, Sponsored by Nature Publishing Groupを受賞しました。

2015.11:

第5回CSJ化学フェスタ2015(2015年10月13-15日 タワーホール船堀)において、本領域のメンバーの研究室の発表が計6件の優秀ポスター発表賞を受賞しました。

佐藤皓允君 重田育照(筑波大:A01班)研究室  
金澤類君 河合壯(奈良先端大:A02班)研究室  
谷安尚君 前田大光(立命館大:A02班)研究室  
内藤和香奈君 前田大光(立命館大:A02班)研究室  
阪口彬君 松田建児(京都大:A02班)研究室  
山本勇樹君 羽曾部卓(慶応大:A02班)研究室

2015.12:

山村正樹講師(筑波大:A02班)が2015年度有機合成化学協会研究企画賞 高砂香料工業研究企画賞を受賞いたしました。

受賞対象研究企画:「曲面キラリティを有するキラルホスフィンを用いた分子認識型触媒の開発」

山村正樹(筑波大:A02班)研究室の長谷川徹君(M1)が第42回有機典型元素化学討論会(015年12月3日-5日 名古屋大学)優秀ポスター賞を受賞いたしました。

前田大光教授(A02班)がBanyu Chemist Award (BCA) 2015、およびThieme Chemistry Journal Award 2016を受賞いたしました。

## 記事掲載

2015.06:

河合 壯(奈良先端大:A02班)研究室と阿部二郎(青山学院大:A03班)研究室の共同研究成果がJACS Spotlightsに取り上げられました。

Takuya Nakashima, Kenta Tsuchie, Rui Kanazawa, Ruiji Li, Shunsuke Iijima, Olivier Galangau, Hisako Nakagawa, Katsuya Mutoh, Yoichi Kobayashi, Jiro Abe, and Tsuyoshi Kawai Self-Contained Photoacid Generator Triggered by Photocyclization of Triangle Terarylene Backbone  
*J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**, 7023–7026.

2015.07:

松田建児(京都大:A02班)研究室の研究成果がChem. Eur. J.のFrontispiece(中表紙)に掲載されました。

Denis Frath, Takeshi Sakano, Yohei Imaizumi, Soichi Yokoyama, Takashi Hirose, and Kenji Matsuda

Diarylethene Self-Assembled Monolayers: Cocrystallization and Mixing-Induced Cooperativity Highlighted by Scanning Tunneling Microscopy at the Liquid/Solid Interface

*Chem. Eur. J.*, 2015, **21**, 11350-11358

2015.08:

松田建児（京都大：A02 班）研究室の研究成果が *Chem. Asian J.* の VIP (Very Important Paper) に選ばれ、Front Cover (表紙) に掲載されました

Nobuhiko Nishitani, Takashi Hirose, Kenji Matsuda

Investigation into Surface-Confined Self-Assembly Stabilized via Hydrogen Bond of Urea and Amide Groups: Quantitative Analysis of Concentration Dependence of Surface Coverage

*Chem. Asian J.*, 2015, **10**, 1926-1931.

河合 壯（奈良先端大：A02 班）研究室の研究成果が *Angewandte Spotlights* に取り上げられました。

Ruiji Li, Takuya Nakashima, Olivier Galangau, Shunsuke Iijima, Rui Kanazawa, and Tsuyoshi Kawai

Photon-Quantitative 6p-Electrocyclization of a Diarylbenzo[b]thiophene in Polar Medium

*Chem. Asian J.*, 2015, **10**, 1725-1730.

2015.09:

松田建児（京都大：A02 班）研究室の研究成果が *Chem. Eur. J.* の Hot Paper に選ばれ、Front Cover (表紙) に掲載されました。Cover Profile Page

Soichi Yokoyama, Takashi Hirose, Kenji Matsuda

Effects of Alkyl Chain Length and Hydrogen Bonds on the Cooperative Self-Assembly of 2-Thienyl-Type Diarylethenes at a Liquid/Highly Oriented Pyrolytic Graphite (HOPG) Interface

*Chem. Eur. J.*, 2015, **21**, 13569-13576.

2015.10:

宮坂 博（阪大：A01 班）研究室、長澤 裕（立命館大：宮坂博グループ研究分担者：A01 班）研究室の研究成果が *JACS Spotlights* に取り上げられました。

Yusuke Yoneda, Tomoyasu Noji, Tetsuro Katayama, Naoto Mizutani, Daisuke Komori, Mamoru Nango, Hiroshi Miyasaka, Shigeru Itoh, Yutaka Nagasawa and Takehisa Dewa Extension of Light-Harvesting Ability of Photosynthetic Light Harvesting Complex 2 (LH2) through Ultrafast Energy Transfer from Covalently Attached Artificial Chromophores

*J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**, 13121-13129.

小島誠也（大阪市大：A03 班）研究室の研究成果が *Phys.Chem.Chem.Phys.* の Back cover に掲載されました。

Daichi Kitagawa, Rika Tanaka, and Seiya Kobatake  
Dependence of photoinduced bending behavior of diarylethene crystals on  
irradiation wavelength of ultraviolet light  
*Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 27300-27305.

2015.11:

松田建児（京都大：A02 班）研究室の研究成果が Atlas of Science でハイライトされました。  
Soichi Yokoyama, Takashi Hirose, Kenji Matsuda  
Effects of Alkyl Chain Length and Hydrogen Bonds on the Cooperative Self-  
Assembly of 2-Thienyl-Type Diarylethenes at a Liquid/Highly Oriented Pyrolytic  
Graphite (HOPG) Interface  
*Chem. Eur. J.*, 2015, **21**, 13569-13576.

河合 壯（奈良先端大：A02 班）研究室と阿部二郎（青山学院大：A03 班）研究室の共同研究  
成果が Synfacts でハイライトされました。

Takuya Nakashima, Kenta Tsuchie, Rui Kanazawa, Ruiji Li, Shunsuke Iijima,  
Olivier Galangau, Hisako Nakagawa, Katsuya Mutoh, Yoichi Kobayashi, Jiro Abe,  
and Tsuyoshi Kawai  
Self-Contained Photoacid Generator Triggered by Photocyclization of Triangle  
Terarylene Backbone  
*J. Am. Chem. Soc.* 2015, **137**, 7023–7026.

2015.12 :

山村正樹（筑波大:A02 班）研究室の研究成果が Synfacts で紹介されました。

Synfacts のページ

Twofold Fused Concave Hosts Containing Two Phosphorous Atoms: Modules for  
the Sandwich-type Encapsulation of Fullerenes in Variable Cavities  
M. Yamamura, D. Hongo, T. Nabeshima  
*Chem. Sci.*, 2015, **6**, 6373-6378.

---

#### 発行・企画編集

「高次複合光応答」事務局 松田建児（A02 班） 京都大学 工学研究科  
E-mail: secretariat@photosynergetics.jp