

# 複合系の光機能研究会 ニュースレター

## 光化学と私

青木 伸(東京理科大学薬学部生命創薬化学科・教授)



私が複合系の光機能研究会に入会したのは2008年である(会員番号100番)。まず、暖かく迎えてくださっている本会の皆様に、この場をお借りして感謝申し上げます。

私が光化学に直接関わったのは、広島大医総合薬学科の木村榮一先生のもとで大環状ポリアミンの亜鉛錯体の研究に携わってからである。複核亜鉛錯体が、以前から興味を持っていたDNA中のチミジンの[2+2]光付加環化反応を阻害することを見つけ、光化学をご専門とする先生に一からご教示いただいて必死でまとめた1998年の論文が、私にとって事実上初めての光化学に関する論文であった。

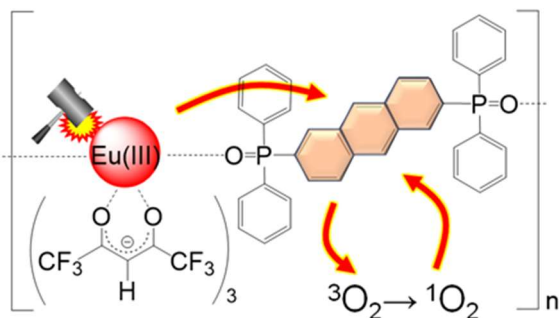
それ以降、チミンダイマーの光修復反応に加えて、タンシル基を直結させた大環状ポリアミンの亜鉛錯体のN-S結合や、スルホニル基で保護した8-quinolinolのO-S結合が紫外光照射で切断されるなど、様々な光反応が見つかった。現在も、錯体生成後修飾(Post-complexation functionalization)で合成したイリジウム錯体を用いて、発光色や発光寿命の制御、がん細胞の検出、細胞死誘導に関する研究を進めている。錯体の「発光」のおかげで、がん細胞のプログラム化細胞死の機構にも迫りつつある。

学生～大学院～PDのころには、こんなにいろいろな光化学反応に出会い、これほど自分の研究を支えてくれることになるとは想像できなかった。これからも本研究会の皆様と一緒に「光」と仲良くして、さらに「光の機能」を見つけたい。

## 複合光ギャラリー

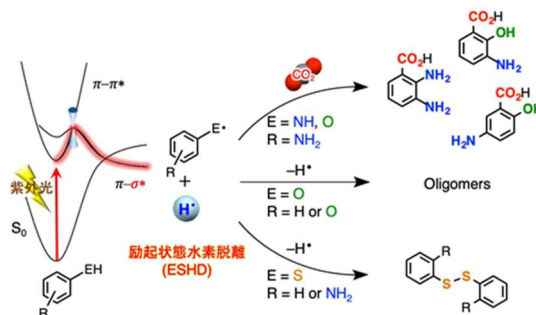
■北海道大学 北川裕一らは希土類配位高分子に力学的な刺激を与えることで、励起状態を介した化学反応を起こせること実証しました。希土類化合物を用いた力学的な刺激による発光(トリポルミネッセンス)は古くから知られていますが、励起反応は初めての例で今後研究の展開が期待されます。

Y. Kitagawa et al. *Chem. Eur. J.*, **2021**, 27, 2279-2283.



■中央大学 阿部叶、中田明伸、張浩徹らは、芳香族アミン/アルコール/チオールに紫外光照射することで励起状態水素脱離を引き起こし、CO<sub>2</sub>のカルボン酸への固定化、オリゴマー化、およびジスルフィド化反応へと適用できることを見出しました。今後、活性化添加物フリーの様々な有機光反応への展開が期待されます。

K. Abe, A. Nakada, T. Matsumoto, D. Uchijo, H. Mori, H.-C. Chang, *J. Org. Chem.*, **2021**, 86, 959.



## 固/気界面における分子吸着挙動のリアルタイム観察

株式会社 ATR Scientists Partners 代表取締役 高橋 浩三



### 研究概要:

光導波路分光測定法は表面・界面に選択的かつ高感度なスペクトルをリアルタイムに観察するのに適した方法である。一般的には固/液界面での分子挙動の観察に用いられることが多い。ここでは固/気界面の分子吸着のリアルタイム観察について紹介する。表面をコートする方法は液滴による方法と気相中による方法に大別されるが、CVD 法や蒸着法は有効な手段の一つである。特に気相から分子が表面に吸着するときの詳細な振る舞いについては分光学的な知見が少ない。そこで筆者らは、常温、大気圧下における芳香族系分子の吸着挙動の初期段階に注目した。アゾベンゼンは蒸気圧も低く昇華しやすい分子の一つである。サンプルはアルミホイルの受け皿にのせ、導波路表面に直接置くことなく、エアセル内に配置し、ふたをし、セル内が密閉空間になったところから光導波路吸収スペクトル測定を開始する。極大吸収波長である 320nm の吸光度が徐々に上昇するようすが見られる。およそ 90 分後、吸光度の上昇はやがてプラトーに達し、それ以上の上昇は見られなくなる。しかし、この状態でアゾベンゼン分子は、実は、石英導波路表面にフィックスされていない。なぜなら、エアセルを取り除くとアゾベンゼンの吸収はベースラインに戻ってしまうからだ。この事実から言えることは、得られているスペクトルは、昇華しガス化しているアゾベンゼン分子のそ

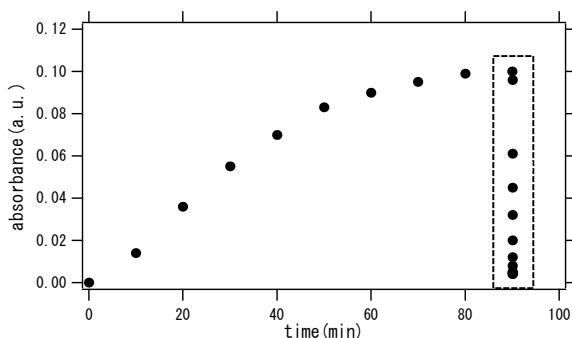


図1 アゾベンゼンの極大吸収波長 320nm のプロット。吸脱着平衡にあることを示している。破線の内側は、エアセルを取り除いたときの吸光度変化。1 秒ほどでアゾベンゼンの吸収は見えなくなる。[1]

れであり、光導波路分光測定法ではガス化した気相の低密度なガス分子の計測に有用な手法であることを、図1では示している。さらに光導波路分光測定法では直線偏光を用いることで、分子の配向の情報が得られ、その結果から表面と分子の相互作用、そしてその後続く、分子と分子同士の相互作用を区別することができる。図2では20分後の変曲点はその境界を示している。[2]

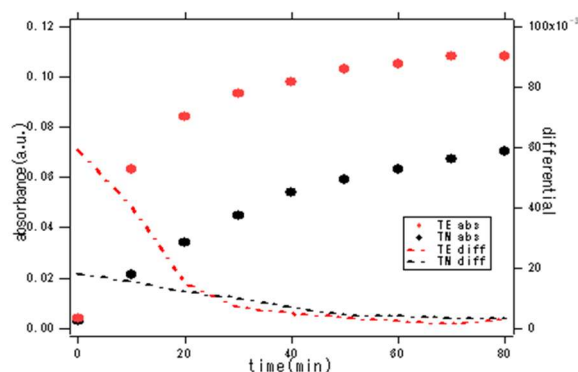


図2 直線偏光を用いたときのアゾベンゼン分子の極大吸収波長の吸光度変化。赤 (TE) : 横偏光、黒 (TM) 縦偏光、○ : 吸光度、一点鎖線 : 微分値、20 分以後に吸着過程に大きな変化がみられる。吸着過程が表面・分子の相互作用から分子・分子間相互作用に変化したと推測。

### これからの目標:

気相から結晶を得るときに、結晶化過程によって、多型を示す場合がある。温度、湿度、競争的環境、テンプレートの関与が要因の結晶化に与える影響について、本手法で観察が可能であると期待できる。2 種類以上の分子を用いた競争的環境の場合に、どのように表面がコートされていくのか、その過程を含め、検証に役立つと考えている。

### 文献:

- [1] H. Takahashi, K. Fujita and H. Ohno, *Chem. Lett.*, **2007**, 36, 116.
- [2] H. Takahashi, K. Fujita and H. Ohno, *Anal. Sci.*, **2017**, 33, 465.

## 積分球を用いた絶対発光量子収率測定装置の開発

浜松ホトニクス株式会社 鈴木 健吾



## 研究概要:

我々は、積分球法を用いた絶対発光量子収率測定装置の開発を行っている [1]。発光量子収率は発光材料において基本的で且つ最も重要な光物理パラメーターの一つであり、基礎研究や産業分野において発光材料の開発に必要不可欠となっている。

開発した装置は主に励起光源、積分球ユニット、および光検出器から構成される。励起光源として CW キセノンランプと分光器を組み合わせたモノクロ光源が使用される。積分球ユニットには溶液、固体材料に対応した2種類のサンプルホルダが搭載されているため、溶液だけでなく薄膜や粉末などの測定も可能である。光検出器であるマルチチャンネル分光器には裏面入射型 CCD リニアイメージセンサ (BT-CCD) が採用され、測定波長領域の広域化 (300 nm~950 nm または 400 nm~1100 nm)、高感度化、および計測時間の大幅な短縮化を実現している。

開発した装置を用いて、これまで硫酸キニーネ溶液やトリス(ピピリジン)ルテニウム錯体溶液などの標準溶液をはじめ、有機 EL りん光材料(溶液および蒸着膜)、芳香族炭化水素結晶など、様々な形態を持つサンプルの評価を行ってきた。

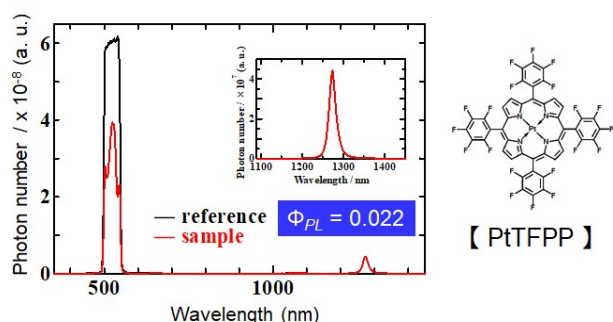


図1 PtTFPP を光増感剤とした時の四塩化炭素中における励起光プロファイルおよび一重項酸素の発光スペクトル

## 最近の研究成果:

検出波長領域の異なる2種類の光検出器 (BT-CCD および InGaAs リニアイメージセンサ) を搭載した新たな装置を開発した [2]。測定波長が 1650 nm にまで拡張され、近赤外領域に発光を示す一重項酸素 (図1) や近赤外発光プローブ [3] の絶対発光量子収率測定が可能となった。更に、積分球に励起レーザー光を導入し、絶対法により三重項-三重項消滅に基づくフォトン・アップコンバージョン (TTA-UC) 発光量子収率の測定を行った (図2) [4]。現在は、積分球法の半導体分野への応用に取り組んでいる。

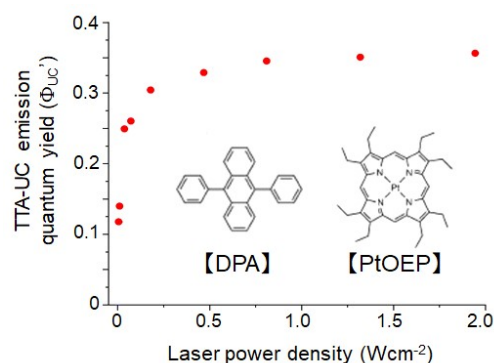


図2 PtOEP-DPA/THF 溶液の TTA-UC 発光量子収率の励起強度依存性

## 文献:

- [1] K. Suzuki, A. Kobayashi, S. Kaneko, K. Takehira, T. Yoshihara, H. Ishida, Y. Shiina, S. Oishi, S. Tobita, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 9850.
- [2] N. Hasebe, K. Suzuki, H. Horiuchi, H. Suzuki, T. Yoshihara, T. Okutsu, S. Tobita, *Anal. Chem.* **2015**, *87*, 2360.
- [3] R. Hoshi, K. Suzuki, N. Hasebe, T. Yoshihara, S. Tobita, *Anal. Chem.* **2020**, *92*, 607.
- [4] N. Yanai, K. Suzuki, T. Ogawa, Y. Sasaki, N. Harada, N. Kimizuka, *J. Phys. Chem. A* **2019**, *123*, 10197.

## 複合光ニュース

### 【受賞】

北海道大学北海道大学大学院工学研究院 応用化学部門の長谷川靖哉先生が日本希土類学会賞(塩川賞)を受賞しました。

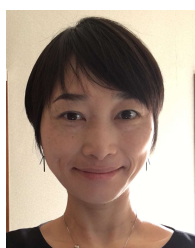


### 【昇任・移動】

■北海道大学大学院理学研究院 加藤昌子先生が4月に関西学院大学 生命環境学部境応用化学科・教授にご着任されました。



■桐蔭横浜大学大学院工学研究科・特任講師 (JST さきがけ専任研究員) 石井あゆみ先生が4月に帝京科学大学生命環境学部自然環境学科・准教授に昇任しました。



■防衛大学校(総合教育学群、人文社会科学群、応用科学群、電気情報学群及びシステム工学群)・平原将也先生が4月に大阪工業大学工学部応用化学科・特任准教授に昇任しました



### ■第32回配位化合物の光化学討論会

第32回配位化合物の光化学討論会(主催:複合系の光機能研究会 共催:日本化学会、錯体化学会、光化学協会)を下記の通り開催致します。すでに、発表申込と参加登録の受付を開始しております。皆様のご参加をお待ちしております。

### 第32回配位化合物の光化学討論会

主催:複合系の光機能研究会  
共催:錯体化学会、光化学協会、日本化学会  
会期:2021年8月9日(月)~8月10日(火)  
会場:WEB 開催 本部:名古屋工業大学(愛知県名古屋市昭和区御器所町)  
発表申込締切:6月11日(金)  
参加登録締切:6月18日(金)[期限厳守]  
予稿原稿締切:6月25日(金)[必着]  
事前振込締切:6月25日(金)

### 討論主題

広い意味での配位化合物の光化学・光物理(光反応、発光、励起状態、光誘起物性等を含む)に関する基礎及び応用研究

### 発表形式

- A. 口頭発表(25分:学部学生に容易に理解できる5分程度の序論を含む)
- B. 口頭発表(18分)
- C. ポスター発表
- D. 招待講演

### 発表申込方法

以下のWEBサイトより、1)氏名(ふりがな)、2)所属、3)連絡先(所属住所、電話番号、E-mail)、4)発表者の一般・学生の別、5)発表タイトル、6)希望する発表形式(A~C)、7)優秀講演賞(A講演対象、2021年12月31日の時点で満36歳に達していない学生または一般参加者に限る)、学生講演賞(発表時に学生の身分を有する者で、当日に応募者本人が口頭発表(AもしくはB講演)できること)、ポスター賞(学生に限る)の審査希望の有無、を明記してご登録ください。

### 参加登録費

一般4,000円(5,000円)、学生2,000円(3,000円)  
※参加登録費には要旨集代を含む。( )内は6月25日(金)を過ぎてからの金額。

## 参加登録方法

以下の WEB サイトより、1) 氏名(ふりがな)、2) 所属、3) 連絡先(所属住所、電話番号、E-mail)、4) 一般・学生の別、5) 発表申込の有無を明記して 6 月 18 日(金)までにご登録ください。また、ゆうちょ銀行口座「配位化合物の光化学討論会」(郵便局から振込まれる場合、口座番号: 00820-9-137993。他行等から振込まれる場合、店名: ○八九店(店番: 089)、預金種目: 当座、口座番号: 0137993)へ 6 月 25 日(金)までにご送金下さい。

<申込・問合せ先>

〒466-8555 名古屋市昭和区御器所町 名古屋工業大学  
大学院工学研究科 塩塚理仁(世話人代表)

TEL: 052-735-5172

E-mail: michito@nitech.ac.jp

HP: <http://haii-hikari.net/haiiko32/index.html>

## ■第3回光機能ミニセミナー開催報告

3月29日(月)に第3回光機能ミニセミナーを、オンライン形式にて開催しました。はじめに山崎康臣先生(成蹊大)から光触媒反応における評価指標や還元剤を含む反応系の選択について基礎から丁寧に説明いただきました。また倉持悠輔先生(東理大)には、結合定数を決定する実験的手法を式導出からしっかりとお示しいただくとともに、Jobプロット使用における注意点などについてもご指摘いただきました。慌ただしい年度末の開催にもかかわらず115名の方に参加いただき、活発な質問・議論が交わされる有意義なセミナーとなりました。(伊藤亮孝)

概要

日時: 令和3年3月29日(月) 14時から

開催方式: オンライン(Webex Meeting)

<プログラム>

14:00- 開会挨拶

14:05- 山崎康臣 先生(成蹊大学)

「正しい”光触媒能”とは何か考えよう！」

15:15- 倉持悠輔 先生(東京理科大学)

「結合定数 ~滴定による求め方と注意点~」

16:10- フリーディスカッション・総合討論

## 今後の予定

随時、本研究会のホームページでお知らせします。

## 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(fukugohikari-contact@ml.chiba-u.jp)までご連絡下さい。

発行: 複合系の光機能研究会 第9期 代表 長谷川美貴

編集担当: 長谷川美貴、湯浅順平、佐藤俊介

企画担当: 石井あゆみ(委員長)、作田絵里、西川道弘、中田明伸

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