

日本化学会研究会
「低次元系光機能材料研究会」
ニュースレター 第15号
(2017年7月)

1. 巻頭言
「恩師のお墓参り」
東北大学 芥川 智行
3. レビュー
「レシオ法を用いた生体内酸素レベル計測」
群馬大学 吉原 利忠・安カ川 真美・飛田 成史
9. トピック
「協同的組織化を用いた光応答性二次元分子配列の設計」
京都大学 廣瀬 崇至
13. 特別企画：はばたけ若手！
「青色発光でなく、エキシマー発光でもないピレン誘導体」
高知大学 仁子 陽輔
16. 研究室紹介
「信州大学 繊維学部 化学・材料学科 ファイバー材料工学コース 宇佐美研究室」
信州大学 宇佐美 久尚
18. 関連学会レポート・会告
21. 編集後記

■ 巻頭言 ■

恩師のお墓参り

東北大学 芥川 智行

2017年6月某日、快晴、佐賀県唐津市内の宮島（星野）直美先生のお墓参りに行ってきました。卒業から30年弱の時が経ちましたが、当時の研究室メンバー7名と、日が暮れると怖そうな松林の中の道をたどり、着いたのは、ほんとうにびっくりする大きなお墓でした。先生が亡くなられて、初めてお線香を皆であげることができ、先生のご冥福を祈ると共に、現在の自分の近況をご報告しました。そのあと、鏡山の頂上から眺める唐津の町並み、虹の松原、玄界灘を見たとき、本当に美しく、こんなすばらしいところに、星野先生は永遠にいるのだと思いました。歳を取るとともに、学生の頃のように感動や感銘することが減りましたが、久しぶりの後輩との再会を含め、心に強く響く何かを感じました。

最後に星野先生のお顔を見たのが何時であったか良く覚えていませんが、多分、15年以上前だったと思います。星野先生が亡くなったのは、2008年1月26日、53歳の若さです。自分の今の年齢からみても、早すぎる死であったのは間違いありません。自分が、北海道大学理学部化学第二学科固体化学研究室（松永研）に学部四年生として配属され、「棒状液晶性化合物の置換基効果」に関する卒業研究を始めたのが1989年4月です。同時期に、分子研から松永研の助手に赴任してきた星野先生は、当時、何を研究しているのかも分からず、全くと言って良いほど化学に対して無知であった自分を、熱心に卒論指導してくれました。ひいき目に見ても才能があったわけでもなく、人の何倍も努力した訳でもない自分が現在の立場にいるのは、星野先生と松永先生に出会ったことが大きな要因である事に疑いの余地はありません。星野先生は、決して物事を適当に流してうまくやるタイプでは無かったと思います。研究に対しては非常に厳しく、教育にも妥協しませんでした。亡くなる数年前、体調を崩して入院中であるにもかかわらず、病室で論文を書き、実験結果を計算し、学生とのディスカッションの準備をしていた様子です。間違いなく、体調が悪いなどの弱音を学生に対して一言も言っていないと思います。学生とうまく行かないこともあったと聞きますが、自分の記憶の中には、星野先生の怖い顔はあまり浮かびあがって来ません。むしろ、「で、芥川君、どうなの？」のあとの「にやり」とした笑顔が記憶によみがえります。合成をしかけたままお昼ご飯から戻ると、星野先生がお昼も食わずに容器を攪拌してくれていたこと、週末に皆でナイターテニスに行ったこと、結婚式で自分の妻にきれいなネックレスをプレゼントしてくれて、「星野先生、僕には何もくれないのですか？」と聞くと、「芥川君は男だからいいけど、女性が社会で仕事と家庭を両立させて生きるのがどれほど大変かわかるでしょ。これくらいの差別はあってもいいよね！」と言われたことなど、お墓参りで、いろいろな記憶が頭の中からよみがえりました。お墓参りのあと、星野先生の御主人である宮島清一先生（現在は宮島醤油株式会社代表取締役）といろいろなお話をし、生前の先生が、折り紙、クラフト、編み物、料理などが得意であったと聞き、研究・教育現場とは異なる別の側面を垣間見た気がしました。また、先生は、普段あまりお金を使わなかったらしく、残された全てのお金を、お茶の水大学理学部化学科宮島直美奨学基金として寄付されています。



星野先生から妻に贈られたネックレス

良い意味で人の記憶に長く残ることは、意外に大変なことだと思います。日々の仕事に忙殺されているうちに、本当に大事な記憶を忘れてしまい、すぐに思い出せなくなってしまうからでしょう。快晴の唐津の美しい景色のもと、楽しい時を共有した仲間とお墓参りは、頭の奥底に収納されてしまった大事な記憶をよみがえらせる絶好の機会でした。これを機に、もう一度原点に戻り、50代になった自分の使命としての研究と教育をしっかりと見直さないと、星野先生に合わせる顔がないと思いました。研究指導は多少厳しくても良いと思

ます。ただ、学生に正面から向き合う、学生の意見を聞く、研究を楽しませる自由で平等な雰囲気、自分勝手にわがまましない、自慢話や昔話をしないなど、気をつけないといけないことが沢山あると思いました。自分が過ごした松永研は、そんなところでした。教授だから、何でも好き勝手にできるわけではなく、たまたま、歳を取って教授になっただけのことです。学生と比べて、優れているわけでも偉いわけでも決して無い事を肝に銘じ、恥ずかしくない責任ある態度で学生に接しなければいけないと事を改めて確認しました。星野先生のご存命であれば、まだまだやりたい教育や研究があったはずですが。幸いなことに、自分にはまだそれができそうです。大学も、予算や人員削減により、仕事量がどんどん増え研究の自由度も減り疲弊していますが、唐津の大きなお墓の上から、星野先生が、「で、芥川君、どうなの？ 何いつているのよ、しっかりしなさい！（にやり）」と叱咤激励してくれていたと思います。あと15年ほど、悔いの無いように研究と教育、全力でやりますよ、星野先生。

2017年6月20日 記

著者紹介

芥川 智行（あくたがわ ともゆき）

東北大学多元物質科学研究所・教授

略歴：1995年、京都大学大学院理学研究科化学専攻博士課程単位修得退学。1995-2003年、北海道大学電子科学研究所助手。1998-2001年、さきがけ研究21研究員併任、2003-2010年、北海道大学電子科学研究所准教授。2010年、現職。

現在の研究分野/テーマ：有機物性化学、電子デバイス、多重機能性材料、ハイブリッド材料



■ レビュー ■

レシオ法を用いた生体内酸素レベル計測

群馬大学大学院理工学府分子科学部門 吉原 利忠
 群馬大学大学院理工学府物質・生命理工学教育プログラム 安カ川 真美
 群馬大学大学院理工学府分子科学部門 飛田 成史

1. はじめに

好気性生物は、酸素を体内（細胞内）に取り込み、ATPを合成して生命活動に必要なエネルギーを生産している。肺胞内のガス交換によって取り込まれた酸素は、ヘモグロビンと結合し血管内を移動し毛細血管を通して末梢組織に運ばれる。末梢組織内の酸素分圧は毛細血管内より低いので、ヘモグロビンに結合していた酸素は解離し、拡散によって組織細胞内に移行する。細胞内において酸素は、ミトコンドリア内のATP合成における電子伝達系の最終電子受容体として電子を受け取り水となる。¹⁾ 好気性生物は、酸素を運搬する機能はあるが酸素を貯蔵する機能がないため、常に一定量の酸素を取り込み各細胞に送らなければならない。何らかの理由で、細胞内への酸素供給が不足し細胞内が低酸素状態になると、これを解消するために低酸素誘導因子（HIFs）と呼ばれるたんぱく質が細胞内に蓄積する。このたんぱく質の働きにより、血管新生を促すたんぱく質や赤血球の産生を促進するホルモンが生産され、細胞内の酸素濃度を元に戻そうとする。²⁾ 組織内細胞が低酸素状態に陥る代表的な疾患として、がんや虚血性疾患（心疾患や脳血管疾患）がある。例えばがんでは、がん細胞が異常に速い速度で細胞分裂するため、血管新生が十分に追従できない。そのため不安定な血流となり、細胞内が急性あるいは慢性的に低酸素状態になる。この低酸素状態が放射線治療抵抗性や抗がん剤抵抗性を示す原因の一つと考えられている。また、低酸素状態は、腎臓病、眼底疾患、糖尿病などにおいても見られ、多くの病態が低酸素と関連していることが指摘されている。このため、生きた細胞や組織内の酸素レベルを簡便にリアルタイムに観測することができれば、これら病態の早期発見や診断だけでなく、低酸素治療薬の開発などに大きく貢献することが期待できる。

生体内の酸素レベルを計測する方法として、電気化学的方法、EPRオキシメトリー法、細胞内還元反応を利用した方法、BOLD MRI法、光学的方法がある。これらの方法にはそれぞれ長所および短所があり、目的や対象によってそれぞれ使い分けられている。近年、光学的方法、特に分子の発光を用いた方法は、低侵襲でリアルタイム計測が可能であり、光学顕微鏡と組み合わせると組織レベル（数センチメートル）から細胞レベル（数十マイクロメートル）まで、様々な空間領域を任意に観測できるため注目されている。³⁻⁶⁾ そのため、多くの機能性発光プローブ分子の合成や計測機器の開発が急速に進んでいる。

分子の発光には、発光する状態に応じて蛍光とりん光がある。⁷⁾ 蛍光は励起一重項状態からの発光であり、発光寿命は通常数ナノ秒程度である。一方、りん光は励起三重項状態からの発光であり、発光寿命は通常数マイクロ秒以上である。その結果、励起三重項状態にある一部の分子は、励起寿命内に拡散によって酸素分子と衝突することで、酸素とエネルギー移動反応を起こし消光する。りん光を用いた生体内酸素レベル計測では、りん光の強度や寿命が酸素濃度に依存して変化することを利用して、りん光強度 (I_p) およびりん光寿命 (τ_p) と酸素濃度 ($[O_2]$) あるいは酸素分圧 (pO_2) は次式で示されるStern-Volmerの関係式で表すことができる。

$$\frac{I_p^0}{I_p} = \frac{\tau_p^0}{\tau_p} = 1 + k_q \tau_p^0 [O_2] \quad (1)$$

ここで、 I_p^0 、 τ_p^0 は、それぞれ $[O_2] = 0$ あるいは $pO_2 = 0$ のときのりん光強度、りん光寿命であり、 k_q は消光速度定数である。また、 k_q と τ_p^0 の積はStern-Volmer定数 (K_{sv}) である。(1)式から、 k_q および τ_p^0 を何らかの方法で求めておけば、りん光強度あるいはりん光寿命を測定することで酸素濃度、分圧を決定することができる。ここで、りん光強度は簡便に測定することができるが、プローブ分子濃度や測定光学系（励起光強度、検出感度）にも依存するのに対して、りん光寿命はプローブ分子濃度や測定光学系に依存しない。均一溶液と異なり、細胞や組織など生体試料では、外部からプローブ分子を加えた場合、プローブ分子は均一に分布するとは限らない。そのため、酸素レベル定量にはりん光寿命計測に基づく解析が必要となる。⁸⁻¹¹⁾ しかし、りん光寿命計測には、パルス化された励起光や時間分解計測機器などが必要となるため、光化学を専門としない生物・医学研究者に対しては汎用性に欠ける。

本稿では、2波長の発光強度を計測し、そのレシオ (比) から簡便に細胞や組織内の酸素レベルを明らかにするための酸素プローブ分子の開発、およびそれらを用いた生体内酸素レベル計測、イメージングについて、我々の結果も含め最近の動向について概説する。

2. レシオ法を用いた酸素レベル計測の原理

レシオ計測法およびレシオイメージング法は、2波長の強度 ($I_{\lambda 1}$ および $I_{\lambda 2}$) あるいはイメージング画像 (I_1 および I_2) を測定し、その比 ($R = I_{\lambda 2} / I_{\lambda 1}$ あるいは I_2 / I_1) を計算し、数値あるいはイメージング画像を得る方法である。この方法を利用した代表的な例は、Indo-1を用いた細胞内カルシウムイオンレベルの計測である。¹²⁾ Indo-1は、電子求引性基が置換したインドール骨格にBAPTA構造と呼ばれるカルシウムイオンキレーターが結合した構造である。BAPTAユニットは、電子供与性基としても作用する。Indo-1を紫外光で励起すると、485 nmに極大を示す電荷移動性の蛍光が観測される。一方、カルシウムイオンが結合した状態では、電荷移動性が小さくなり短波長側に蛍光極大波長 (405 nm) を示す。これら2波長のレシオを測定することで、細胞内カルシウムイオンの濃度変化を追跡したり、レシオイメージング画像から細胞内カルシウムイオン分布をイメージングすることができる。

酸素濃度の定量的な測定ではどのような分子が有効であろうか？ 前述において、酸素濃度計測においてはりん光が有用であることを示した。しかしながら、我々の知る限り、酸素濃度に依存してりん光波長が大きくシフトする分子はない。そこで、酸素濃度計測では、りん光に加えて蛍光も使用する場合が多い。蛍光は寿命が短いため、その強度は酸素濃度にほとんど依存しない。特に細胞中では溶液中よりも酸素濃度が低く、また酸素拡散速度が遅いため、数ナノ秒程度の寿命を示す蛍光では、酸素による消光はほとんど無視できる。図1に概念図を示す。蛍光とりん光を用いたレシオ測定では、蛍光強度 (I_f) を内標準としてりん光強度 (I_p) とのレシオ ($R_I = I_p / I_f$) を計測する。酸素濃度が高い場合は、りん光が消光されるため R_I 値が小さくなり、酸素濃度が低い場合は、消光が抑制されるため R_I 値が大きくなる。酸素濃度あるいは分圧を定量化するためには、Stern-Volmerの関係式を用いて次式で表すことができる。

$$\frac{R_I^0}{R_I} = 1 + k_q \tau_p^0 [\text{O}_2] \quad (2)$$

ここで R_I^0 は $[\text{O}_2] = 0$ あるいは $p\text{O}_2 = 0$ のときのレシオである。

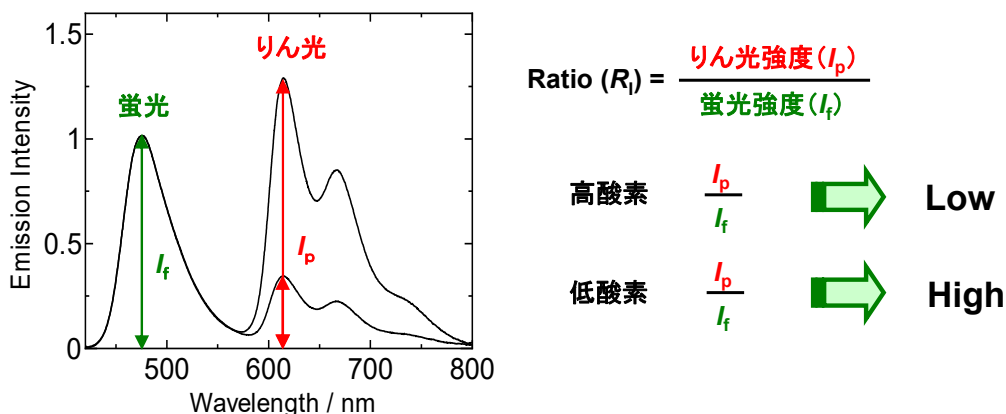


図 1. レシオ法を用いた酸素レベル計測の概念

3. レシオ酸素プローブを用いた酸素センシング

蛍光とりん光のレシオを用いて、細胞内の酸素レベルを計測する際、蛍光性分子とりん光性分子を別々に細胞培養の培地に添加した場合、それぞれの分子は各細胞に異なる濃度で存在することが考えられる。つまり、細胞間のレシオの違いが蛍光性分子とりん光性分子の濃度比の違いなのか、あるいは酸素濃度の違いなのか区別がつかない。そのため、各細胞間において、蛍光性分子とりん光性分子のモル比を一定にする工夫が必要となる。1つ目の方法として、図2Aに示すように細胞親和性の高い無機あるいは有機ナノ粒子内に蛍光性分子とりん光性分子を取り込ませる (場合によっては共有結合させる) 方

法がある。蛍光性分子とりん光性分子には、細胞親和性が必要ないため既存の化合物を利用できる点が優れている。しかし、ナノ粒子は細胞に取り込まれるまでに時間を有することや、常に同じ試料を作成することが困難であるため、ロット間で違いがあることに注意しなければならない。2つ目の方法として、図2Bに示すように蛍光性分子とりん光性分子を適当なリンカーで結んだ小分子レシオプローブを用いる方法がある。小分子であるため化学的修飾により細胞親和性を高めることや、細胞内局在を制御することが比較的容易である。一方、生体内のたんぱく質や酵素などと相互作用することで、レシオが変化したり分解を受けたりすることが課題である。以下、ナノ粒子型と小分子型について紹介する。

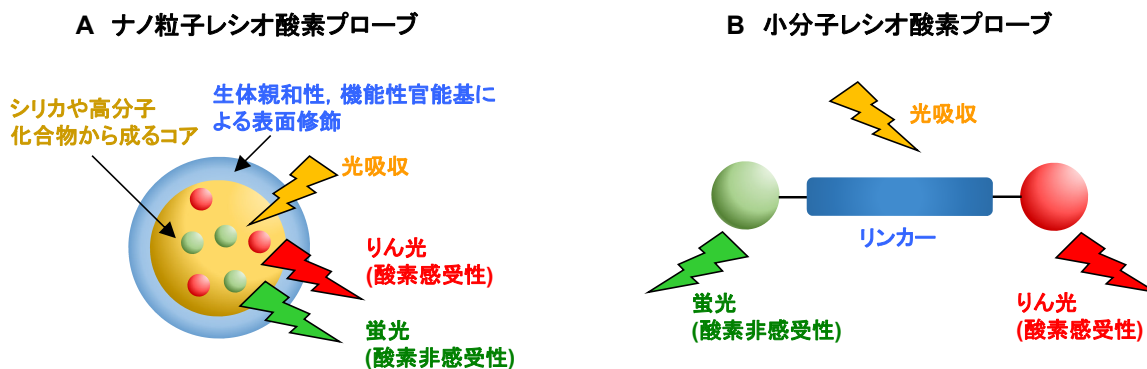


図 2. (A)ナノ粒子レシオ酸素プローブおよび(B)小分子酸素プローブの概念図

3-1. ナノ粒子レシオ酸素プローブを用いた酸素センシング

細胞内酸素センシングのためのナノ粒子は2001年にR. Kopelmanらのグループによって報告された。¹³⁾ 開発されたナノ粒子は、ポリエチレングリコール (PEG) 修飾されたシリカナノ粒子内に、内標準のための蛍光性分子としてOregon Green 488-dextran、酸素センサーとしてのりん光性分子としてRu(II)-tris(4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline) chloride ($[\text{Ru}(\text{dpp}_3)]^{2+}$) を取り込ませたものである。PEGは水中での粒子の安定性を向上させるために用いられている。彼らはこのナノ粒子を培養されたC6 glioma細胞にgene gun導入法により取り込ませ、Oregon Greenの蛍光イメージング画像と $[\text{Ru}(\text{dpp}_3)]^{2+}$ のりん光イメージング画像を示した。また、C6 glioma細胞の懸濁液の空気飽和下および窒素置換下のスペクトル測定から、窒素置換下においてレシオが増加することを明らかにした。ナノ粒子内では酸素の拡散速度が溶液中に比べて遅いため、 $[\text{Ru}(\text{dpp}_3)]^{2+}$ のようにりん光寿命が5.5 μs と比較的短い場合、酸素感受性が低くなる問題点があった。そこで、彼らはナノ粒子の酸素感受性を向上させるために、りん光寿命が $[\text{Ru}(\text{dpp}_3)]^{2+}$ よりも長いPt(II)-octaethylporphyrin類 ($\tau_p^0 = 60 \sim 90 \mu\text{s}$) をりん光性分子に用いたレシオ酸素プローブを開発した。¹⁴⁾ これらナノ粒子を取り込ませたC6 glioma細胞の懸濁液のレシオの経時変化を測定することで、細胞呼吸による酸素消費によって細胞内酸素濃度が低下することを示した。これらナノ粒子は、細胞培養液に単にプローブを添加しただけでは、細胞内に容易には取り込まれないためgene gun導入などを必要とする。

O. S. Wolfbeisらのグループは、gene gun導入など特殊な方法を使用せずに細胞内に取り込まれるナノ粒子酸素プローブの開発を行った。¹⁵⁾ 彼らは、表面がアミノ基で修飾されたポリスチレンビーズから成るナノ粒子を合成した。表面にアミノ基があるため、ナノ粒子は水中で安定に分散する。疎水性のポリスチレンコアには、蛍光性分子として緑色蛍光を示すアミノナフトイミド誘導体、りん光性分子として赤色りん光を示すPt(II)-meso-terakis-(pentafluorophenyl)-porphyrin (PtTFPP、図3) が取り込まれている。緑色蛍光と赤色りん光を用いているため、市販のカラーCCDやCMOSカメラを使用してイメージングすることが可能である。また、PtTFPPはりん光寿命がPt(II)-octaethylporphyrin類とほぼ同様であるのに加えて、光安定性に優れた特徴を有する。PtTFPPを培地に添加しても細胞内にはほとんど移行しないが、ナノ粒子内に分散させることで分子の持つ利点を活かすことができる。彼らは、NRK細胞の培地にナノ粒子を添加し、24時間後エンドサイトーシスによってナノ粒子が細胞内に取り込まれることを示している。また、レシオイメージング画像から細胞内の酸素レベルが不均一であると報告した。

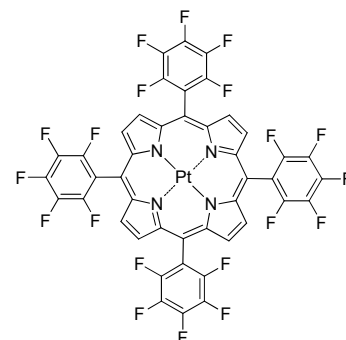


図 3. PtTFPP の構造式

市販されているナノ粒子レシオ酸素プローブとしてD. B. Papkovskyらのグループによって開発されたMM2 (LUXCEL BIOSCIENCE) がある。¹⁶⁾ MM2はカチオン性的高分子 (Eudragit RL-100) に蛍光性高分子 (poly(9,9-dioctylfluorene)、(PFO)) とPtTFPPを内包させたナノ粒子である。MM2は390~405 nmの光で励起すると430~450 nmにPFOの蛍光、640~670 nmにPtTFPPのりん光が観測される。また、PFOは2光子吸収を示す高分子であり、750~770 nmのレーザー光を照射すると、PFOの2光子吸収による蛍光と、一部の励起状態PFOからエネルギー移動反応で生成したPtTFPPのりん光が観測される。彼らはMEF細胞の培養液にMM2を添加し、16時間後蛍光顕微鏡で観察したところ、MM2が細胞に取り込まれ、主にミトコンドリアに分布することを示した。また、MM2が取り込まれたMEF細胞の懸濁液中の酸素分圧を変化させて、レシオを測定し、21%O₂と0%O₂でレシオが約2倍変化する結果を得ている。

ナノ粒子内に蛍光性分子とりん光性分子が取り込まれている場合、細胞中でそれら分子が粒子外に漏出し、レシオが変化する危険性がある。W. Huangらのグループは、フルオレイン共役高分子にフッ素置換されたPt(II)-ポルフィリン錯体を共有結合させた高分子を開発した。¹⁷⁾ この高分子はリン酸緩衝液中で自己凝集体 (FP-Pdots) を形成する。405 nmの光で励起されたFP-Pdotsは、425 nmに極大波長をもつポリフルオレインの蛍光と656 nmに極大波長をもつPt(II)-ポルフィリン錯体のりん光が観測され、りん光強度は酸素分圧の増加とともに減少する。FP-Pdotsのレシオ (I_{656}/I_{422}) を酸素分圧に対してプロットすると、直線関係が得られ式(2)を用いて解析すると傾き ($K_{sv} = k_q\tau_p^0$) が $1.67 \times 10^{-2} \text{ mmHg}^{-1}$ と得られる。さらに、彼らはFP-PdotsをHepG2細胞の培地に添加し、24時間後培養酸素分圧21%および2.5%でレシオを測定すると、低酸素培養においてレシオが増加することを明らかにしている。D. B. Papkovskyらのグループもフルオレイン共役高分子主鎖にPt(II)-ポルフィリン錯体、あるいはPt(II)-ベンゾポルフィリン錯体を組み込んだナノ粒子を開発している。¹⁸⁾ 彼らは、高分子主鎖にカチオン性、アニオン性ユニットを導入し、ナノ粒子の電荷を制御している。様々な電荷を持つナノ粒子をMEF細胞の培地に添加した結果、両性イオンを示すナノ粒子が高い細胞移行性を示すことを明らかにした。

3-2. 小分子レシオ酸素プローブを用いた酸素センシング

ナノ粒子酸素プローブは、細胞移行性が低い疎水性の有機化合物をそのまま使用できる利点がある。しかしながら、多くのナノ粒子はエンドサイトーシスによって細胞内に移行するため、プローブを添加してから計測するまでに長時間培養する必要がある。また、ナノ粒子内は酸素拡散速度が、溶液中よりも遅いため、りん光性分子の酸素感受性が低下する。我々は、蛍光性分子とりん光性分子をペプチドリンカーで結合させた小分子レシオ酸素プローブの開発を進めている。図4Aに合成したプローブ (C343-Pro₄-BTP) の構造式を示す。¹⁹⁾ 蛍光性分子に青色蛍光を示すクマリン343 (C343)、りん光性分子に赤色りん光を示すイリジウム錯体 (BTP)、リンカーにテトラプロリンを用いた。C343-Pro₄-BTPのアセトニトリル (MeCN) 溶液に405 nmの光を照射するとC343の蛍光とBTPのりん光が観測され、酸素分圧が増加すると共に、りん光強度が著しく減少する (図4B)。C343-Pro₄-BTPの発光は肉眼でも観察可能であり、酸素分圧が160 mmHgでは主にC343の青色蛍光、15 mmHgではC343の青色蛍光とBTPの赤色りん光が混ざった紫色、0 mmHgでは赤紫色と色調が変化する (図4C)。C343-Pro₄-BTPは脂溶性が高いため、培養細胞内では細胞膜やオルガネラ膜に分布することが予想される。そこでリン脂質二重膜 (リポソーム) 存在下におけるC343-Pro₄-BTPの発光について検討した。C343-Pro₄-BTPはリン脂質膜に取り込まれ、MeCN中と同様に二重発光を示した。また、緩衝液中の酸素分圧に対して、レシオ (I_{620}/I_{480}) をプロットすると直線関係が得られ、式(2)を用いて K_{sv} 値を算出したところ $6.4 \times 10^{-2} \text{ mmHg}^{-1}$ と求められた。次に、C343-Pro₄-BTPをHeLa細胞の培地に最終濃度が2 μM になるように添加し2時間培養後、蛍光顕微鏡で観察を行った。その結果、C343の蛍光は酸素分圧21%および2.5%においてほとんど変化しないのに対して、BTPのりん光は、酸素分圧2.5%において増

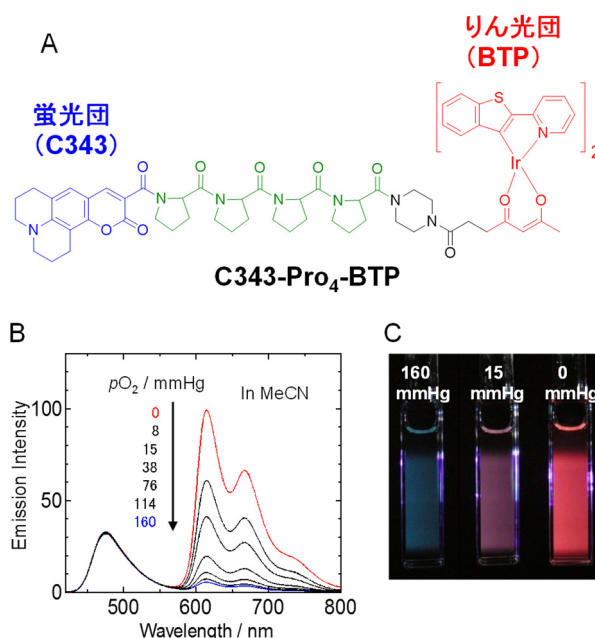


図4. (A)C343-Pro₄-BTP の構造式、(B) C343-Pro₄-BTP の MeCN 中におけるは発光スペクトルの酸素分圧依存性、(C)ブラックライト照射における発光色変化

加することが確認された。ナノ粒子を用いた細胞実験と比較して短い培養時間でイメージングできる利点を有する。しかしながら、定量的な酸素レベル解析をするためには、C343-Pro₄-BTPの細胞移行性は十分ではない。

細胞膜表面は、負の膜電位を有することが知られている。そこで我々は、プローブ分子の細胞移行性を向上させるために、りん光性分子としてカチオン性イリジウム錯体 (BTQphen) を用い、²⁰⁾ C343-Pro₄-BTQphen (RP1) および C343-Pro₈-BTQphen (RP2) を合成した。²¹⁾ RP1 および RP2 は、MeCN 中で C343 に由来する蛍光と BTPphen に由来するりん光を示した。細胞移行性の向上を確かめるために、RP1、RP2 および C343-Pro₄-BTP を HeLa 細胞の培地に最終濃度 2 μM になるように添加し、4 時間培養後蛍光顕微鏡で観察を行った。図 5 に示すように RP1 および RP2 では、

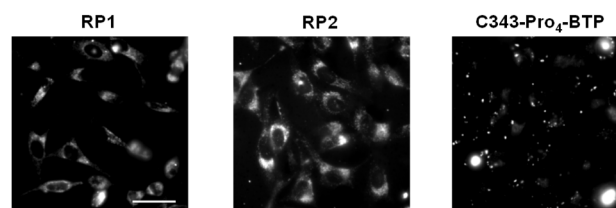


図 5. HeLa 細胞中における RP1、RP2、C343-Pro₄-BTP の蛍光顕微画像 (スケールバー : 50 μm)

C343-Pro₄-BTP よりも発光輝度が高い画像が得られている。よって、カチオン性イリジウム錯体の導入によって、細胞移行性が向上することが明らかとなった。また、RP2 は市販の蛍光プレートリーダーを用いて、細胞内に分布する RP2 の発光スペクトルを観測することも可能である。さらに、RP2 を用いて異なる環境に置かれた生細胞の酸素レベルのモニタリングを実施した。ガラスボトムシャーレに MCF-7 細胞を平面培養し、RP2 溶液を添加し 2 時間培養後、一部の細胞にカバーガラスを被せた。ガラスは酸素を透過しないため、カバーガラスで覆われた細胞は、酸素供給が断たれ、細胞内酸素消費によって低酸素細胞となる。カバーガラスのエッジ付近の発光画像を測定したところ、C343 に由来する蛍光画像は、カバーガラスの内部および外部においてほぼ同様な発光輝度を示すのに対して、BTQphen に由来するりん光は、内部の方が外部よりも少し輝度が高い。蛍光画像とりん光画像から構築したレシオ画像では、内部にある細胞のレシオが外部よりも高い値を示しており、りん光強度画像よりも明確に酸素レベルをモニタリングできることが明らかとなった。

4. 最後に

本稿では、生体中の酸素レベル計測について、レシオ法を用いた方法論および具体的なレシオ酸素プローブについて紹介した。近年、化学者を中心に、様々な生命現象をイメージングするためのプローブ分子が開発されている。しかしながら、本当に生物、医学研究者が使用できる実用的なプローブは非常にわずかである。これは、化学者がプローブを開発するうえで、理想的な均一場を意識しているからと考える。細胞や組織中は、水成分、油脂成分だけでなく、イオン、たんぱく質、酵素などたくさんの分子が存在している不均一場である。この不均一場からほしい情報を正確に取り出すことができるプローブが、実用的なプローブとして生物、医学研究者にとって有用である。生体内酸素レベル計測のためのレシオプローブにおいては、平面培養細胞では幾つかの有用なプローブがある。次の課題は、より複雑な組織内の酸素化状態を定量化することであり、著者らもこの課題に覚悟を持って取り組みたい。

謝辞

本研究で紹介した小分子レシオ酸素プローブは、科学研究費補助金基盤研究 (C)、若手研究 (A)、公益財団法人住友財団、キャノン財団の援助を受けて実施した。

参考文献

- 1) M. D. Brand, D. G. Nicholls, *Biochem. J.*, **435**, 297 (2011).
- 2) G. L. Semenza, *Annu. Rev. Pathol.*, **9**, 47 (2014).
- 3) D. B. Papkovsky, R. I. Dmitriev, *Chem. Soc. Rev.*, **42**, 8700 (2013).
- 4) E. Roussakis, Z. Li, A. J. Nichols, C. L. Evans, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, 8340 (2015).
- 5) S. Tobita, T. Yoshihara, *Curr. Opin. Chem. Biol.*, **33**, 39 (2016).
- 6) T. Yoshihara, Y. Hirakawa, M. Hosaka, M. Nangaku, S. Tobita, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, **30**, 71 (2017).
- 7) J. R. Lakowicz, *Principle of Fluorescence Spectroscopy*, Third Edition, Springer, 2006.
- 8) J. A. Spencer, F. Ferraro, E. Roussakis, A. Klein, J. Wu, J. M. Runnels, W. Zaher, L. J. Mortensen, C. Alt, R. Turcotte, R. Yusuf, D. Côté, S. A. Vinogradov, D. T. Scadden, C. P. Lin, *Nature*, **508**, 269 (2014).

- 9) R. I. Dmitriev, A. V. Kondrashina, K. Koren, I. Klimant, A. V. Zhdanov, J. M. P. Pagan, K. W. McDermott, D. B. Papkovsky, *Biomater. Sci.*, **2**, 853 (2014).
- 10) T. Yoshihara, M. Hosaka, M. Terata, K. Ichikawa, S. Murayama, A. Tanaka, M. Mori, H. Itabashi, T. Takeuchi, S. Tobita, *Anal. Chem.*, **87**, 2710 (2015).
- 11) Y. Hirakawa, T. Yoshihara, M. Kamiya, I. Mimura, D. Fujikura, T. Masuda, R. Kikuchi, I. Takahashi, Y. Urano, S. Tobita, M. Nangaku, *Sci. Rep.*, **5**, 17838 (2015).
- 12) G. Grynkiewicz, M. Poenie, R. Y. Tsien, *J. Biol. Chem.*, **260**, 3440 (1985).
- 13) H. Xu, J. W. Aylott, R. Kopelman, T. J. Miller, M. A. Philbert, *Anal. Chem.*, **73**, 4124 (2001).
- 14) Y.-E. L. Koo, Y. Cao, R. Kopelman, S. M. Koo, M. Brasuel, M. A. Philbert, *Anal. Chem.*, **76**, 2498 (2004).
- 15) X.-d. Wang, H. H. Gorris, J. A. Stolwijk, R. J. Meier, D. B. M. Groegel, J. Wegener, O. S. Wolfbeis, *Chem. Sci.*, **2**, 901 (2011).
- 16) A. V. Kondrashina, R. I. Dmitriev, S. M. Borisov, I. Klimant, I. O'Brien, Y. M. Nolan, A. V. Zhdanov, D. B. Papkovsky, *Adv. Funct. Mater.*, **22**, 4931 (2012).
- 17) Q. Zhao, X. Zhou, T. Cao, K. Y. Zhang, L. Yang, S. Liu, H. Liang, H. Yang, F. Li, W. Huang, *Chem. Sci.*, **6**, 1825 (2015).
- 18) R. I. Dmitriev, S. M. Borisov, H. Dössmann, S. Sun, B. J. Müller, J. Prehn, V. P. Baklaushev, I. Klimant, D. B. Papkovsky, *ACS Nano*, **9**, 5275 (2015).
- 19) T. Yoshihara, Y. Yamaguchi, M. Hosaka, T. Takeuchi, S. Tobita, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 4148 (2012).
- 20) T. Yoshihara, S. Murayama, T. Masuda, T. Kikuchi, K. Yoshida, M. Hosaka, S. Tobita, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **299**, 172 (2015).
- 21) T. Yoshihara, S. Murayama, S. Tobita, *Sensors*, **15**, 13503 (2015).

著者紹介

吉原 利忠（よしはら としただ）

群馬大学大学院理工学府分子科学部門・准教授

略歴：2001年群馬大学大学院工学研究科博士後期課程修了（博士（工学））、同年マックス・プランク研究所博士研究員、2002年（独）産業技術総合研究所特別研究員、2004年群馬大学工学部助手、2007年群馬大学大学院工学研究科助教、2016年より現職

現在の研究分野/テーマ：分子光化学、光生命科学



安ヶ川 真美（やすかがわ まみ）

群馬大学大学院理工学府物質・生命理工学教育プログラム2年

略歴：2016年群馬大学化学・生物化学科卒業、2016年より現教育プログラム在籍

現在の研究分野/テーマ：レシオ法を用いた生体内酸素濃度計測



飛田 成史（とびた せいじ）

群馬大学大学院理工学府分子科学部門・教授

略歴：1983年東京工業大学大学院理工学研究科化学専攻博士課程修了（理学博士）、同年群馬工業高等専門学校講師、1988年同校助教授、1990-1991年パリ南大学・ベルリン自由大学博士研究員、1992年群馬大学助教授、2000年同大学教授を経て現職

現在の研究分野/テーマ：分子光化学、光生命科学



■トピック■

協同的組織化を用いた光応答性二次元分子配列の設計

京都大学大学院工学研究科 廣瀬 崇至

1. はじめに

分子の集合状態、すなわち「超分子構造」を制御することで、単一分子には見られない多彩な機能の発現が期待できる。¹⁾ 特に、高効率かつ省エネルギーの次世代分子材料を創出するためには、熱・電場・磁場・光などの多彩な外部刺激に応答して柔軟に状態を変化させる動的な超分子システムの設計が求められる。

これまでに、様々な超分子構造の形成が特に溶液中において多数報告されているが、近年著者らは「基板上で形成される二次元分子配列」に着目して研究を展開している。超分子化学を展開する場として二次元界面を選択することの大きな利点としては、走査プローブ顕微鏡を用いることで、基板上に自己組織化した分子配列を単一分子レベルの分解能で測定が可能である点が挙げられる。²⁾ すなわち、分子の集合状態を単一分子レベルで可視化することで、超分子構造内部での分子の配向性や分子間相互作用の状態が明確となり、より精密な超分子機能の設計・制御が可能となる。本稿では、(1) フォトクロミック分子の光異性化反応と (2) 核生成-伸長プロセスを伴う協同的組織化現象を組み合わせることで達成された「高感度な光応答性二次元分子配列の創出」について、最近の研究成果を紹介する。

2. 固液界面においてフォトクロミック分子が形成する二次元分子配列の形成と光応答性

本研究では、二次元分子配列を形成するフォトクロミック分子として、ジアリールエテンに着目した。³⁾ ジアリールエテンは、紫外光・可視光照射に伴い閉環体・開環体がそれぞれ生じる、可逆な光異性化反応を示すフォトクロミック化合物である (図1a)。ジアリールエテンの開環体および閉環体は双方とも熱的に安定であることから、HPLCを用いて2つの異性体を単離することができる。このことから、それぞれの異性体が固液界面において形成する分子配列を、STMを用いて個別に調査することができる利点がある。⁴⁾

一般的にフォトクロミック化合物は対称性が低い非平面型の化学構造を有しており、安定な二次元分子配列を形成しにくいという課題がある。このことから、フォトクロミック分子を用いた光応答性分子配列の実現には、適切な二次元基板の選択と分子骨格の設計が必要である。本研究では、二次元基板として主にグラファイトに着目した。グラファイト基板は、金基板を代表とする金属基板と比較して、(i) 有機分子の吸着力が比較的強く吸脱着平衡に由来した欠陥の少ない二次元配列が形成されやすい、(ii) 金属基板に見られる光励起状態の強いクエンチング効果を避けられる、という利点が期待できる。そこで、グラファイト基板上での分子配列形成をねらい、グラファイト基板と高い親和性を示す長鎖アルキル基および分子間水素結合形成による二次元分子配列が安定化を期待できるアミド基を有する化合物**1o**の合成を行った (図1b)。⁵⁾

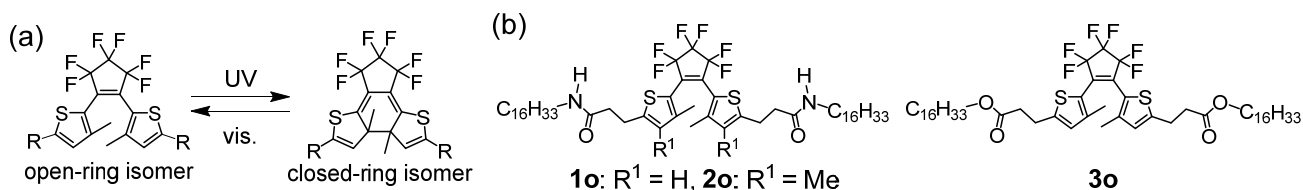


図1. (a) ジアリールエテンのフォトクロミズムと (b) 二次元分子配列形成に用いた誘導体**1o**–**3o**

化合物**1o**のオクタン酸溶液をグラファイト基板上に滴下し、固液界面上でSTM観測を行ったところ、広い二次元結晶ドメインを持つストライプ状の分子配列が形成された。高分解能STM像を測定すると、ジアリールエテン1分子に相当する大きさの明るい点から、2本のアルキル鎖が同一方向に伸びている様子が確認された。このことから、ジアリールエテン開環体分子は基板上でパラレル型のコンフォメーションに折りたたまれており、これがhead-to-head型でラメラ構造を形成することで、ストライプ状の分子配列を形成することが示唆された。⁵⁾

STM観測から得られた知見を基に分子力学計算を用いた分子モデルを作成すると、(1) アルキル鎖がグラファイト基板のジグザグ軸方向 $\langle 1\bar{1}20 \rangle$ と平行に伸びており、アルキル鎖-グラファイト基板間のvan der Waals力が最大化される方向に分子が配向していること、(2) アミド基が分子内および分子間の水素結合を形成すること、(3) ヘキサフルオロシクロペンテン部位がhead-to-head型で集積することが確認され、これらの相互作用が複合的に二次元分子配列を安定化していることが示唆された。興味深いことに、紫外光照射によって生成する閉環体**1c**を単離して同条件で二次元分子配列形成を試みたと

ころ、STM測定から分子配列は観測されなかった。このことは、剛直な化学構造を有する閉環体が、開環体に見られた平行型コンフォメーションをとれないことと何らかの関係があると考えている。

また、チエニル基の4位にメチル基を導入した化合物**2o**、および、アミド基をエステル基に置換した化合物**3o**の合成を行い、同条件で分子配列形成を試みたが、**2o**および**3o**の分子配列は確認されなかった。以上より、二次元分子配列の形成は僅かな分子骨格の違いに敏感であり、アミド基の導入が二次元分子配列の安定化に有効であることが示唆された。

3. 二次元界面における核生成-伸長モデルを用いた表面被覆率の定量的解析

光化学反応では光照射によって原料の異性体が消費され、等モル量のもう片方の異性体が生じる。すなわち、光異性化反応を用いることで、系内の濃度変化を「光」で誘起できる。つまり、「濃度変化」に対して敏感に応答する系を構築することで、高感度な光応答性を示す材料を実現できる。

以上の観点から、オクタン酸/グラファイト固液界面における化合物**1o**の分子配列の濃度依存性を評価した(図2)。⁵⁾ 具体的には、濃度既知の溶液を用いてSTM観察を行うことで、ある溶液濃度における表面被覆率の決定を行った。各濃度条件に対して約10-30か所程度STM測定を行うことで、各濃度における表面被覆率の平均値を決定した。興味深いことに、開環体**1o**のオクタン酸/グラファイト界面における二次元分子配列は200 μM 以下の濃度では観測されず、210-240 μM の狭い濃度領域で急激な表面被覆率の上昇が認められ、240 μM 以上の濃度では表面被覆率が100%となる興味深い結果が得られた。同様の実験を、HPLCを用いて単離した閉環体**1c**を用いて行ったところ、前述の通り、表面被覆率が100%となる400 μM の濃度条件であっても**1c**に由来する分子配列は観測されなかった。これらの結果は、光照射により、基板への被覆を可逆的に制御できることを意味している。

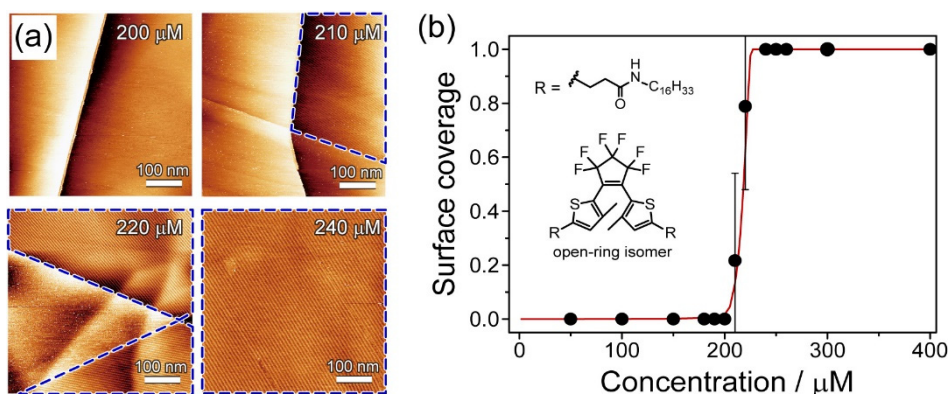
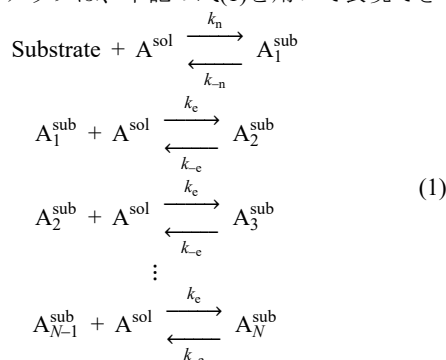


図2. (a) オクタン酸/グラファイト界面における化合物**1o**の二次元分子配列のSTM像、(b) 表面被覆率の濃度依存性と核生成-伸長モデルを用いたフィッティング ($K_e = 4600 \pm 20 \text{ M}^{-1}$, $\sigma = (5 \pm 2) \times 10^{-4}$)

さらに、表面被覆のメカニズムを明らかにするために、二次元基板上における吸脱着平衡を考慮した核生成-伸長モデルの構築を行った。この核生成-伸長モデルは、基板上における活性化サイトを考慮した単一原子層を扱うLangmuirモデル⁶⁾と溶液中における協同的組織化モデル⁷⁾を組み合わせたものである。具体的には、溶液中のモノマーが基板上で核を形成する核生成ステップと、これに続く伸長ステップは、下記の式(1)を用いて表現できる:



ここで、 A^{sol} は溶液中のモノマー分子、 A_N^{sub} は基板上における N 分子からなる分子配列ドメイン、 k_n および k_{-n} は核生成および核の脱着速度定数、 k_e および k_{-e} は分子配列伸長および分子配列からモノマー分子が脱着する速度定数をそれぞれ示す。基板上における1分子および N 分子からなる配列ドメイン濃度の時間微分は下記の式(2)および式(3)を用いてそれぞれ

表現できる:

$$\frac{d[A_1^{\text{sub}}]}{dt} = k_n(1-\theta)\frac{A_{\text{sub}}}{S}[A^{\text{sol}}] - k_n[A_1^{\text{sub}}]LN_A \quad (2)$$

$$\frac{d[A_N^{\text{sub}}]}{dt} = k_c[A_{N-1}^{\text{sub}}]LN_A[A^{\text{sol}}] - k_c[A_N^{\text{sub}}]LN_A \quad (3)$$

ここで、 θ は表面被覆率、 A_{sub} は基板の全面積、 S は基板に吸着した1分子が占有する二次元配列の単位面積、 L は液層の溶液体積、 N_A はアボガドロ定数をそれぞれ示す。定常状態近似および固液界面における吸脱着平衡の物質収支を考慮すると、表面被覆率 θ は次の式(4)を用いて表現できる:

$$\theta = (1-\theta)\frac{\sigma K_c(c_t - \alpha\theta)}{\{1 - K_c(c_t - \alpha\theta)\}^2} \quad \text{where } \alpha = \frac{A_{\text{sub}}}{LN_A S} \quad (4)$$

ここで、 c_t は分子配列を形成する分子の全濃度を示す。 σ は二次元分子配列形成における協同性パラメーター ($\sigma = K_n/K_c$) であり、 σ の値が小さいほど高い協同性を持つ配列形成プロセスであることを示す ($K_n \ll K_c$)。また、 A_{sub} , L , S は実験条件によって決定できるパラメーターであり、式(4)を用いたモデルシミュレーションでは、 α は定数として扱うことができる。著者らが提案する式(4)を用いた核生成-伸長モデルを用いることで、ある濃度における固液界面での表面被覆率 θ を、2つの吸着パラメーター (核形成平衡定数 K_n 、および、協同性パラメーター σ) を用いて決定することができる。⁵⁾

実際に式(4)を用いて、図2bに示す表面被覆率の濃度依存性に関する実験データのフィッティングを行ったところ、 $K_c = 4600 \pm 20 \text{ M}^{-1}$ および $\sigma = (5 \pm 2) \times 10^{-4}$ の値を用いて実験データをよく再現できることがわかった。得られた協同性パラメーター (σ) が 10^{-4} オーダーと非常に小さいことから、化合物1oの二次元分子配列形成のプロセスが高い協同性を有すること、すなわち、二次元分子配列の伸長過程の平衡定数が核生成過程の平衡定数よりも 10^4 程度も大きいことが示唆された。

4. おわりに

本研究によって、(i) フォトクロミック化合物であるジアリールエテン分子1が、オクタン酸/グラファイト界面において高い協同性を持つ二次元分子配列形成プロセスを示すこと、(ii) 分子配列形成の高い協同性に由来して「濃度変化」に対して極めて敏感な二次元分子配列の応答挙動を示すこと、さらに、(iii) 二次元界面における高い協同的組織化現象を設計することで、高感度な光応答性分子配列が達成できることを示すことができた。本稿で紹介した化合物1では、分子配列形成/分子配列消失の二段階の光応答性を示す系であるが、分子構造を最適化することで、開環体および閉環体がともに高い協同性を持って異なる分子配列を形成する系を達成することができ、近年では、高感度な三段階の光応答性を実現することができた。⁸⁾ さらに、表面被覆率の濃度依存性を発展的に応用し、二次元プロットへと展開することで、基板上におけるエナンチオマーの自然分晶現象と混晶形成現象を定量的に判別する手法の開拓を行うことができた。⁹⁾

光スイッチ可能な状態数の増加、^{4a,10)} 光応答性の高感度化、および、二次元配列キラリティーの制御やキラル分子認識機能の付与などに関する知見を深めることで、今後、二次元超分子化学を利用した高度な分子機能の創出が期待できる。

謝辞

本稿で紹介した研究は、日本学術振興会 最先端・次世代研究開発支援プログラム (NEXT) (GR062)、若手研究 (B) (JP25810048)、新学術領域研究「高次複合光応答分子システムの開拓と学理の構築」(JP26107008)、の助成を受けて行われた成果である。本研究は、京都大学松田建児教授のご指導の下、横山創一博士をはじめとする多くの学生の尽力によって実施したものであり、この場を借りて厚く御礼申し上げる。

参考文献

- 1) a) J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, 3276 (2015).; b) T. Aida, E. W. Meijer, S. I. Stupp, *Science*, **335**, 813 (2012).
- 2) J. A. A. W. Elemans, S. Lei, S. De Feyter, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 7298 (2009).
- 3) M. Irie, T. Fukaminato, K. Matsuda, S. Kobatake, *Chem. Rev.*, **114**, 12174 (2014).
- 4) a) T. Sakano, Y. Imaizumi, T. Hirose, K. Matsuda, *Chem. Lett.*, **42**, 1537 (2013).; b) D. Frath, T. Sakano, Y. Imaizumi, S. Yokoyama, T. Hirose, K. Matsuda, *Chem. Eur. J.*, **21**, 11350 (2015).
- 5) a) S. Yokoyama, T. Hirose, K. Matsuda, *Chem. Commun.*, **50**, 5946 (2014).; b) S. Yokoyama, T. Hirose, K. Matsuda, *Chem. Eur. J.*, **21**, 13569 (2015).
- 6) I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, **40**, 1361 (1918).
- 7) a) R. B. Martin, *Chem. Rev.*, **96**, 3043 (1996).; b) D. Zhao, J. S. Moore, *Org. Biomol. Chem.*, **1**, 3471 (2003).

- 8) N. Maeda, T. Hirose, S. Yokoyama, K. Matsuda, *J. Phys. Chem. C*, **120**, 9317 (2016).
- 9) N. Maeda, T. Hirose, K. Matsuda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **56**, 2371 (2017).
- 10) S. Yokoyama, T. Hirose, K. Matsuda, *Langmuir*, **31**, 6404 (2015).

著者紹介

廣瀬 崇至（ひろせ たかし）

京都大学大学院工学研究科・助教

略歴：2010年3月 九州大学大学院工学府物質創造工学専攻博士後期課程修了（博士（工学））、
2010–2011年 東京大学大学院工学系研究科日本学術振興会特別研究員（PD）、2010–2011年 アイ
ントホーフェン工科大学（オランダ）訪問研究員を経て、2011年より現職

現在の研究分野/テーマ：走査型トンネル顕微鏡を用いた光機能性分子配列の創出、分子軌道準位の
制御に基づく発光性キラル分子の設計と合成、 π 拡張型らせん状芳香族炭化水素分子の合成とらせん
構造に由来する特異な物性の解析



■はばたけ若手■

青色発光でなく、エキシマー発光でもないピレン誘導体

高知大学教育研究部総合科学系複合領域科学部門 仁子 陽輔

1. はじめに

ピレンという有機化合物の名前を聞いたとき、化学者達は何を連想するのだろうか。恐らく、以下①～③のどれかに該当するだろう。

- ①有機エレクトロニクス分野における青色発光材料、②Ham効果（周囲環境に応答して蛍光振動構造を変化させる機能）、③モノマー⇄エキシマーの蛍光スイッチング

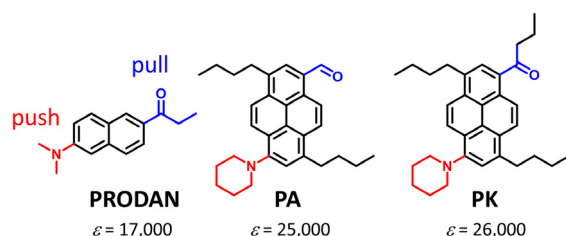
ピレンに付随するこれらのイメージは極めて強力であり、著者は幾度か「ピレンの化学は既に終わっている」と言われたこともある。しかし、これまで頻繁に行われてきた「①～③のどれかが失われないよう」配慮された分子設計（例：ホルミル基等の極性基をピレンに導入すると、①や②は失われる）にとらわれさえしなければ、ピレンは1,3,6,8-位を中心に数多くの修飾点を有する化合物であり、構造・機能の点において未開領域の多い魅力的なビルディングブロックだと言える。

近年、蛍光イメージングが大きな注目を集めている中、優れた性能（高輝度性、低退色性、明滅性、環境応答性、二光子励起発光性など）を有する蛍光色素の開発が非常に重要な課題となっている。著者は博士論文において、上述したピレンー特にその分子設計における自由度の高さと、広い π 共役系に特有の電子的性質に注目し、高機能性蛍光色素の開発に挑んできた。本稿では、同博士論文の一部である、蛍光ソルバトクロミックピレン誘導体に関する成果について紹介したい。本稿を通じてピレンへの偏見を解き、改めて興味をもっていただけたら幸いである。

2. プッシュ・プル型ピレン誘導体

蛍光ソルバトクロミズムを示す色素を開発するための分子設計指針は、古くから確立されている。例えば、 π 共役系に電子ドナー基とアクセプター基が導入された所謂「プッシュ・プル」型構造を有する色素は、分子内電荷移動相互作用に基づく蛍光ソルバトクロミズムを示すことが知られている。このタイプの代表的な色素としては、PRODANやNile Redが知られており、細胞膜イメージングやタンパク質-タンパク質間相互作用の検出などに利用されてきた。¹⁾

PRODANをモデルとしたプッシュ・プル型ピレン誘導体PA、PKを合成し、その蛍光特性を評価したところ、これらはヘキサン～メタノールという広い極性領域において、波長のシフトが非常に大きな蛍光ソルバトクロミズムと高い蛍光量子収率を示すことが判明した（図1）。²⁾ プッシュ・プル型色素の多くが無極性環境中で大きく蛍光量子収率を低下させる傾向にあるため、ピレン誘導体の蛍光特性はユニークであると言ってよい。例えばPRODANやNile Redといった色素は、無極性溶媒中において、カルボニル基（プル部位）の酸素上のn電子に由来する遷移（ $n-\pi^*$ 遷移）が最低励起一重項になるため項間交差速度が高くなり、蛍光量子収率が低下する（El-Sayed則）。一方、ピレンが発色団の場合、無極性溶媒中でも $\pi-\pi^*$ 遷移が優位であるため、高い蛍光量子収率を維持することができる。一般的に、アルデヒドやケトンを有する芳香族炭化水素は、 $n-\pi^*$ 性励起一重項に起因する項間交差をしやすいことが知られており、ピレンを発色団とするホルミルピレンやアセチルピレンも例外ではない。しかし筆者らは、ピレンが発色団の場合、弱い電子的摂動—例えばアルキル基の導入により、ホルミルピレンの最低励起一重項を $\pi-\pi^*$ 性に変換できることを明らかにしている。このように、ピレンはその広い π 共役系により、ナフタレンなどと異なる電子的性質の変化を発現させることができる。³⁾ なお、ペリレンのような π 共役系を使用しても類似した性質が得られると予想されるが、合成のしやすさ、分子設計の多様さ（後述）を考慮するとやはりピレンくらいが「丁度いい」のである。なお、ターフェニルやクォーターフェニルのようなものを使用した場合は、基底状態と光励起状態の双極子モーメントの差が大きすぎるため、極性環境中で内部変換が優位になり、蛍光量子収率が激減してしまう。



Solvent	$\lambda_{\text{abs,max}}$ [nm]			$\lambda_{\text{em,max}}$ [nm]			QY [%]		
	PRO	PA	PK	PRO	PA	PK	PRO	PA	PK
Hexane	338	425	400	389	488	482	2	93	88
Toluene	345	434	406	416	521	510	52	95	94
Dichloromethane	355	440	407	441	562	545	94	95	97
Acetonitrile	347	434	400	458	576	556	94	95	97
Methanol	362	434	401	504	614	601	71	70	85

図1. プッシュ・プル型色素の構造と蛍光特性

さて、無極性溶媒中で高い蛍光量子収率を有することがどれほど有益なことかについて述べたい。PAやPKは、PRODANと比べ、ベシクル存在下（細胞膜のモデル）にて20倍ほどの光安定性を有している（図2）。この光安定性は、生細胞イメージングを行った際も同様である。これは恐らく、色素が局在している細胞膜（脂質二重層）は低極性環境であり、PRODANは、三重項励起状態を形成しやすく、ノリッシュ反応、活性酸素の生成などを通じて退色しやすいためであると考えられる。一方、PAやPKは、前述したように、いずれの環境中でも一重項励起状態をとるため高い光安定性を示す。これは、長時間の蛍光イメージングに極めて有利な性質である。ピレンを基盤としたプッシュ・プル型色素は齋藤らによる合成例が存在するが、⁴⁾ 基礎的な光物理的検討から光安定性に着眼したことが本研究のオリジナリティであると考えている。

さらに、PAやPKは405 nm付近に強い光吸収帯がある。そのため、PRODAN（紫外領域で吸収）と異なり、蛍光顕微鏡に用いられている半導体レーザーで効率的に励起できる。ソルバトクロミズムもPRODANより大きいため、コントラストがよりはっきりしたレシオメトリックイメージングが可能である（図3）。⁵⁾ また、ピレンの構造的利点を活かし、図1のPAが有する二つのアルキル基をピペリジル基に置き換えた誘導体を合成したところ、その蛍光のソルバトクロミズムは緑から赤、すなわち Nile Redの蛍光帯を完全にカバーするものであった。同色素は蛍光量子収率や光安定性も非常に高く、Nile Redを大きく凌ぐ。⁶⁾

こうした様々な利点から、現在、これらピレン誘導体はPRODANに代わる色素として細胞生物学者に利用されており、その成果が学術誌にて発表されはじめている。⁷⁾ 特に、生細胞の細胞膜から核膜までの極性分布を満遍なく可視化し、区別できる点が注目されている。また、Nile Redはピレン誘導体とは異なり、コレステロールに由来する細胞膜中の極性変化に対する応答性がない。⁸⁾ こうした両色素における違いを相補的なものと捉え、利用する方法も検討されている。

3. ピレンの分子設計

現在最も興味深いのは、長軸方向に対称性を有するピレン誘導体の光機能である。1980年代より、ピレンの1,3-二置換体の合成は非常に難しいと考えられており、著者と大和らがほぼ同時期に報告するまでは、1,3-位と6,8-位に異なる置換基を導入した長軸対称型ピレン誘導体の合成は報告されていなかった。^{6,9)} 著者らの合成手法は、大和らのそれと比べエレガントさに欠ける代わりに、様々な官能基の導入が可能である。同手法により図4に示すピレン誘導体群を合成したところ、長軸対称型に特異的、すなわち点対称・短軸対称型には見られないユニークな性質が見られた。長軸対称型ピレン誘導体のみ、プッシュ・プル型にしても明確なソルバトクロミズムを示さず、吸収波長が他と比べ大きく長波長化し、さらに比較的半値幅の狭い強力な蛍光を示したのである。こうした性質がどのように役立つのかはまだ明言できないが、これまでピレンがビルディングブロックとして利用されてきた様々な応用材料の中で独自の地位を確立できると考えている。

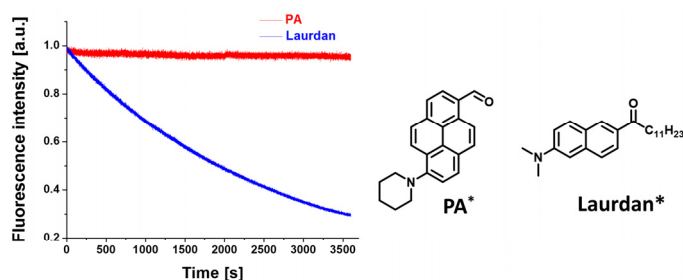


図2. DOPC 存在下における光安定性試験
(* PA, Laurdan は図1における PA, PRODAN の類似体)

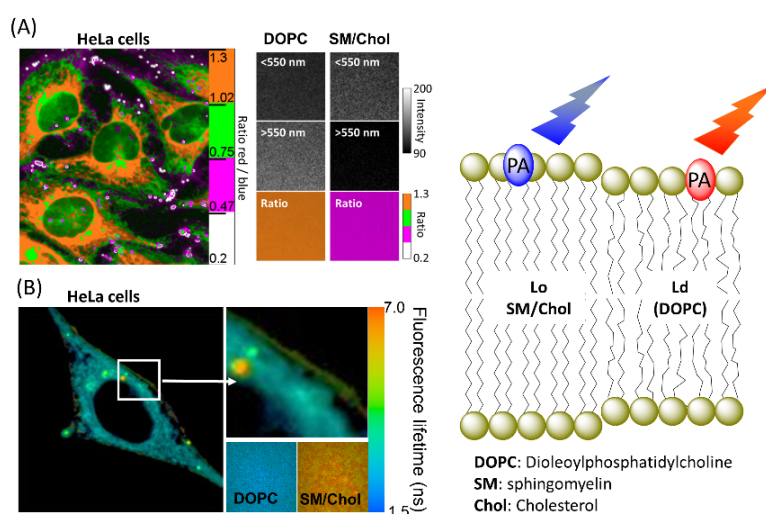


図3. (A) 共焦点顕微鏡によるレシオメトリックイメージング、(B) 蛍光寿命イメージング

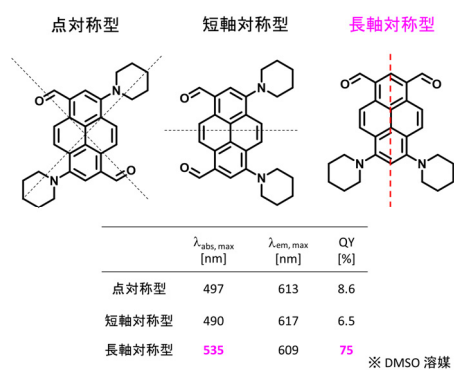


図4. 長軸対称型ピレン誘導体の特殊性

4. おわりに

高機能性材料を開発する上で、ピレンという化合物に固執する意味はあまりない。一方、冒頭で述べたように、ピレンはその分子設計の自由度の高さに比してほとんど構造-機能特性評価が行われていないため、有機合成を主体とする機能性物質化学者にとっては非常に魅力的な化合物である。実際、ピレンをいじくり回すうちにPRODANやNile Redとは異なる細胞膜イメージング応用へと繋がった。また今回は割愛したが、「二光子励起発光性」という観点で見た場合、一般的に高輝度色素として知られるBODIPY、ローダミン類をも凌駕する高輝度ピレン誘導体を得ることも可能である。¹⁰⁾ ピレンは決して掘り出し尽された化合物ではないということを強調し、本稿の結びにしたいと思う。

謝辞

本研究は、日本学術振興会特別研究員奨励費（13J08624）の支援を受けて行われた。本研究を行うにあたり、東京工業大学物質理工学院の小西玄一准教授、山口大学大学院創成科学研究科の川俣純教授、鈴木康孝准教授、ならびにストラスブル大学薬理学研究所のAndrey S. Klymchenko博士よりご指導を賜った。この場を借りて厚く御礼申し上げる。

参考文献

- 1) A. S. Klymchenko, R. Kreder, *Chem. Bio.*, **21**, 97 (2014).
- 2) Y. Niko, S. Kawauchi, G. Konishi, *Chem. Eur. J.*, **19**, 9760 (2013).
- 3) Y. Niko, S. Sasaki, S. Kawauchi, K. Tokumaru, G. Konishi, *Chem. Asian J.*, **9**, 1797 (2014).
- 4) (a) Y. Saito, A. Suzuki, K. Imai, N. Nemoto, I. Saito, *Tetrahedron Lett.*, **51**, 2606 (2010).; Y. Saito, Y. Shinohara, S. Ishioroshi, A. Suzuki, M. Tanaka, I. Saito, *Tetrahedron Lett.*, **52**, 2359 (2010).
- 5) Y. Niko, P. Didier, Y. Mely, G. Konishi, A. S. Klymchenko, *Sci. Rep.* **6**, 18870 (2016).
- 6) Y. Niko, S. Sasaki, K. Narushima, D. K. Sharma, M. Vacha, G. Konishi, *J. Org. Chem.*, **80**, 10794 (2015).
- 7) P. S. Sherin, I. López-Duarte, M. R. Dent, M. Kubánková, A. Vyšniauskas, J. A. Bull, E. S. Reshetnikova, A. S. Klymchenko, Y. P. Tsentalovich, M. K. Kuimova, *Chem. Sci.*, **8**, 3523 (2017).
- 8) O. A. Kucherak, S. Oncul, Z. Darwich, D. A. Yushchenko, Y. Arntz, P. Didier, Y. Mély, A. S. Klymchenko, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 4907 (2010).
- 9) X. Feng, H. Tomiyasu, J.-Y. Hu, X. Wei, C. Redshaw, M. R. J. Elsegood, L. Horsburgh, S. J. Teat, T. Yamato, *J. Org. Chem.*, **80**, 10973 (2015).
- 10) Y. Niko, H. Moritomo, H. Sugihara, Y. Suzuki, J. Kawamata G. Konishi, *J. Mater. Chem. B*, **3**, 184 (2015).

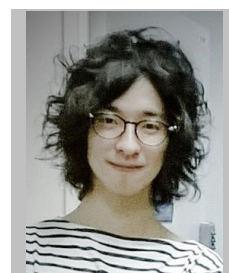
著者紹介

仁子 陽輔 (にこ ようすけ)

高知大学教育研究部総合科学系複合領域化学部門・助教

略歴：2015年3月 東京工業大学大学院理工学研究科有機・高分子物質専攻（現 東京工業大学物質理工学院応用化学系）後期博士課程修了（博士（工学））。この間、日本学術振興会特別研究員DC2。2015年4月～2016年3月 日本学術振興会海外特別研究員。フランス共和国ストラスブル大学薬理学研究所Andrey S. Klymchenko博士が主宰する研究室にて、超分子蛍光プローブおよびドラッグデリバリーシステムへの応用を志向した刺激応答性ナノ油滴の開発に従事。2016年4月より現職。

現在の研究テーマ：二光子励起発光性有機ナノ粒子、細菌検出用蛍光ナノデバイス、セラノステイクス材料の開発



■ 研究室紹介 ■

信州大学繊維学部化学・材料学科 ファイバー材料工学コース 宇佐美研究室

信州大学繊維学部 宇佐美久尚

1. 信州大学繊維学部の教育環境

信州大学は、長野県下の松本、長野、伊那、上田に設置されていた高等教育機関を1949年に統合して設立され、現在では8学部から構成される総合大学である。日本で唯一残されている繊維学部の前身は、1910年に上田蚕糸専門学校として創立され、キャンパス内には桑や蚕の系統種が多数保存されているが、時代の要請から先進繊維・感性工学、機械・ロボット学、化学・材料学、応用生物学の4学科構成で、基礎科学と実学が融合した総合学部として研究教育を進めている。

化学・材料学科は改組を経て大講座制となり、ファイバー材料工学コースでは、光化学、無機合成、電気化学、高分子化学から化学工学まで幅広い分野の研究が展開され、緩やかな連携の下で共同研究の敷居が低いのも特徴である。JABEE教育の利点を生かして、化学の基礎力に基づいた課題発見、解決能力を身につけることを目標とした教育に正面から取り組むことで、研究室に配属される頃には学生も相応の覚悟ができてくる。キャンパス内のファイバー工学インキュベーション棟や植物工場研究教育センター内には、繊維、高分子加工や植物育成のパイロットプラントが設置され、化学、医療、電気、機械など多様な企業が入居する共同研究の場を形成している。大学と企業それぞれにシーズとニーズがあり、連携により相互の研究課題を解決できる道筋が得られるとともに、その過程を学生に見せることは、キャリア教育の一環としても意義があると思われる。



研究室的な学生と桑園に隣接するBBQサイトにて

2. 研究室の経緯と環境

宇佐美研究室は2012年に発足し、光化学および関連する材料化学の研究を進めてきた。今年度は、学部学生と大学院生を合わせて7名の学生諸君とともに、悩み、楽しみながら研究を進めている。研究室での出会いに触発され、卒業、修了時にどのように成長するかを楽しみにしているが、総じて学生の目の輝きと研究の質・量は概ね相関するように思う。研究で壁にぶつかり難儀をしてもへこたれず、科学の原理に照らして、小さくとも何らかのヒントをつかんで戻ってくることを求めている。そのために、月例報告会で自身の研究に加えて先輩や同期の学生の研究についても積極的に議論し、関連論文を精読して研究背景、実験手法、結果の考察と論理展開を学び取るという当たり前の過程を、地道に重ねようしている。難しいことは承知しているが、個別に議論しながら繰り返し説くことで、初冬には大方の学生に変化の予兆が感じられる。

研究室の実験装置として、紫外可視分光計、導波路分光装置、LB膜製造装置、電気化学測定装置、各種光源とソーラーシミュレータ、IPCE測定装置、パルスレーザーなどを、水を電子源とする人工光合成、光機能界面および色素太陽電池に関する研究プロジェクトを進める折に導入した。化合物の同定に活躍しているGC-MSの移管では笹井亮先生にお世話になった。この他、電子顕微鏡、AFM、NMR、XRDなど基盤的な研究設備は学部内の共通機器を利用している。また、反応器の条件に合わせた紫外LED照射装置や、光ファイバーを用いる顕微分光装置は自作である。化学系でも手先の器用な学生がいるもので、研究に必要な装置と一緒に工夫しながら作り上げる過程で、その潜在能力を見つけるのも楽しみである。



光電流測定装置



導波路分光計



LED 光源



ファイバー顕微分光計



LB 膜製造機

3. 研究

信州大学繊維学部に着任して以来、多くの先生方にお世話になりながら自分の研究の在り方を考えてきた。現在は、粘土層間場を利用する光二量反応を基盤として、交互積層膜の光化学や色素太陽電池の研究を進めながら、基礎的な知見が蓄積された光化学反応を合成化学や人工光合成に利用できるプロセスを提案したいと考えている。具体的には、固体表面での光化学反応に対する表面および物質移動の効果を明らかにし、反応効率を高める要件を提示することを目的として研究を進めている。光化学反応を制御する特徴的な因子として、吸収する光子のエネルギーを含めた自由エネルギー変化と活性化エネルギーに関する研究成果は数多くの報告があり、光触媒や色素太陽電池の設計指針としても認識されているが、表面の触媒機能と活性な表面近傍の光子密度や基質濃度の影響は未だ不明な点が多い。

表面の構造と触媒機能の解明が困難である一因は、シンプルな手法で測定できるモデル系の試作が難しい点にある。浸漬法や光化学法で形成した助触媒の量は、粒子ごとに担持位置と量に分布があり、その分布が測定値にも反映される。当研究室では、無機層状化合物を構成要素として助触媒層を形成し、膜厚や組成を制御して触媒活性との相関を見出すことを目指している。

一方、表面近傍の光子密度や基質濃度の光触媒活性に対する影響は、特に濃厚溶液や粒子状の光触媒を懸濁した溶液中で顕著となる。当研究室では、反応器全体に基質と光子を届ける光化学反応系として、網目状の導光路を備えた多孔質ガラス反応器を試作し、物質移動と光化学反応活性の関係を調査している。今後、様々な光触媒反応をモデルとして、界面における基質濃度と光子密度と反応活性の関係を明らかにしたいと考えている。

これらの研究を進める中で、尖鋭化した光ファイバーをプローブとした顕微分光法を開発した。この手法では観測光の伝搬方向をそろえた微細光束とするため、珪藻被殻のフォトニック光学特性の解明に重要な役割を果たし、生物学や繊維工学など異分野間の共同研究の成果となった。この研究会では、研究講演会やセミナー、各種シンポジウムの企画を通じて専門を越えた交流の場が設けられ、若い研究者や学生の皆さんの議論も活発に行われている。共同研究や新分野の開拓につながる貴重な機会として、今後とも積極的に参加したいと考えている。

著者紹介

宇佐美 久尚 (うさみ ひさなお)

信州大学学術研究院繊維学系・教授

〒386-8567 長野県上田市常田3-15-1

E-mail: hisayan@shinshu-u.ac.jp

略歴：1992年 名古屋大学大学院工学系研究科博士課程修了（高木克彦先生／澤木研究室）、1992年 信州大学繊維学部助手、1996年 日米共同研究事業派遣研究者（ペンシルバニア州立大 T. E. Mallouk 研究室）、2005年 同助教授、2008年 同准教授、2012年より現職
現在の研究分野/テーマ：光化学／光触媒の表面改質、マイクロチャンネル光化学反応器を用いる光触媒反応、マイクロファイバーを用いる顕微分光法の開発



■ 関連学会レポート ■

日本化学会第97春季年会特別企画 「二次元物質の科学—グラフェンなどの 分子ナノシートが生み出す新世界」

2017年3月16日

川俣 純（山口大学）

日本化学会第97春季年会は、2017年3月16日～19日の日程で、應義塾大学日吉キャンパスにて開催された。本会と関連深い特別企画としては、「二次元物質の科学—グラフェンなどの分子ナノシートが生み出す新世界（CSJカレントレビュー企画）」が初日の午前中、S4会場にて催された。本会会員も執筆しているCSJカレントレビューの新刊、「二次元物質の科学」の刊行を記念して行われた特別企画である。本カレントレビュー編集ワーキンググループの取りまとめ役だった東京大学大学院理学系研究科の西原寛教授が中心となり企画・運営されたが、本研究会からは宮田浩克博士が産業界責任者として、また川俣が編集ワーキンググループとして企画に関与した。当初は、例年と同様、中戸先生を中心に本研究会独自の特別企画が練られていたが、カレントレビュー企画と内容が重なるため、本研究会独自の特別企画はお休みとした。

CSJカレントレビュー「二次元物質の科学」は、グラフェン、無機酸化物系のナノシート、高分子・錯体の層状物質を取り上げた三部構成となっている。本特別企画でも、それぞれの分野からの講演が行われ、二次元系の物質の研究の現状と将来展望が物質の枠を超えて議論された。本特別企画のプログラムは以下の通りであった。

- 09:30- 企画趣旨説明（東大院理）西原 寛
- 09:35- ナノグラフェンの基礎科学（東工大）榎 敏明
- 10:00- グラフェンの伝導特性（東大院工）長汐 晃輔
- 10:25- 無機ナノシートの基礎～その多様な側面～（九工大院工）中戸 晃之
- 10:50- 無機ナノシート／有機化合物ハイブリッド材料の光機能（山口大院創成科学）川俣 純
- 11:15- メソポーラスシートの光学応用（キヤノン）宮田 浩克
- 11:40- 表面・界面を反応場として用いる二次元ポリマーの合成（阪大院基礎工）戸部 義人
- 12:05- 二次元高分子の化学合成～分子紐から分子シートへ～（（公財）九州先端科学技術研究所ナノテク研究室）坂本 純二

初日の午前中という日程ではあったが、多くの来場者を集め、二次元物質への関心の高さを改めて実感させられた。当研究会が企画してきた特別企画と比べ、来場者の層が厚く、二次元物質という共通のキーワードを持ちながらも平生はなかなかふれあう機会のない研究者間で、活発な質疑応答が展開されていた。この特別企画をきっかけに、物質の枠を超えた共同研究がいくつか始まったと聞いている。

CSJカレントレビュー25「二次元物質の科学—グラフェンなどの分子シートが生み出す新世界—」は、年会付設の化学同人のブースで、最も多く売れたとのことである。この本が本研究会会員諸兄にとって少しでもお役に立つ本になっていれば、編集ワーキンググループの一人として幸いである。

■ 関連学会レポート ■

第6回研究講演会

2017年6月23日

中戸 晃之（九州工業大学）

今年の研究講演会が、2017年6月23日に化学会館（東京）で開催されました。研究講演会は、本会が主催する2大行事の一つで、今回が第6回になります。世話人は、黒田義之先生（横浜国立大学）、津野地直先生（広島大学）、および小職が努め、「層状結晶を利用する材料開発の最近の進歩：2次元ナノ空間の設計と応用はどこまで進んだか」のテーマのもと、開催させていただきました。

今年は、本会の前身である日本化学会新領域研究グループ「低次元無機—有機複合系の光化学」の発足（2007年6月7日日本化学会より設置認可）から数えて10年の節目に当たります。10年前を振り返ると、新領域研究グループ発足時のメンバーの多くは、層状化合物のインターカレーションの研究に関与していました。そこで、この分野の10年の進歩を振り返り、今後の発展を期す意味を込めて、テーマを設定しました。もとより、伝統的な層状化合物に固執しては、分野の発展は望めません。隣接分野であるゼオライトの化学でもこの10年の進歩は著しく、またインターカレーションのホスト材料として層状有機高分子を用いる研究も着実に進歩しています。よって、これらの分野に関する講演を織り交ぜながら、以下のような内容の講演会としました。（演者（敬称略）、題目）

小川 誠（VISTEC） 「ナノ空間への吸着と脱着」

黒田 義之（横国大院工） 「三脚型配位子を用いた層状複水酸化物の精密合成」

佐野 庸治（広大院工） 「ゼオライト合成の最新研究動向」

緒明 佑哉（慶大理工） 「層状有機化合物のインターカレーションとはく離による動的機能の開拓」

由井 樹人（新潟大院自然） 「二次元層間を利用した金属ナノ粒子の合成」

久保田 圭（東理大理） 「次世代バッテリーと層状酸化物」

笹井 亮（島根大総理工） 「複数の機能が共存共栄する二次元ナノ層間の創製と環境材料への応用」

佐野先生にご講演いただいたゼオライト合成の多面的な手法は、層状結晶の合成や構造変換さらには応用に有用な指針を提供するものでした。緒明先生には、有機ホストに無機ゲストをインターカレートさせて機能を引き出す、無機と有機の複合化の新たな一面を指摘していただきました。久保田先生には、アルカリイオン電池の電極材料としての層状結晶の重要性を示していただき、層状結晶の研究者からのより深い関与の必要性を感じました。研究会メンバーの小川先生、黒田先生、由井先生、笹井先生には、層状結晶の合成、インターカレーション、さらには応用の各側面で最新の成果をご紹介いただき、結果的にこの10年の進歩の一端が明らかになりました。いずれのご講演も予定時間を超えて活発な質疑があり、化学会館の閉館時刻を思い出しつつ冷や汗をかきながらの司会進行になりました。



ご講演中の佐野先生



今後の層状化合物あるいはインターカレーションの研究は、関連分野を含めた広い視野の中で、進歩してゆくはずですが、もちろん本会は、もはやインターカレーションにかかわる研究者だけの会ではありません。無機と有機、また次元性の異なるさまざまな材料研究が、低次元系という大きなパースペクティブの中で、発展してゆくでしょう。今回の研究講演会が、ご参加いただいたみなさまのインスピレーションを誘発する機会となれば、幸甚に存じます。

最後になりましたが、ご多忙の中、ご講演を快くお引き受けいただいた佐野先生、緒明先生、久保田先生に厚くお礼申し上げます。また、黒田先生には、津野地先生がチェコに留学されているため、準備にかかる雑用をほぼすべて丸投げする形になってしまいましたが、完璧にこなしていただき感謝申し上げます。当日の会場係をしていただいた学生さんにも感謝いたします。

■ 会告 ■

【主催行事】

日本化学会研究会「低次元系光機能材料研究会」第6回サマーセミナー 2017

主 催:

日本化学会「低次元系光機能材料研究会」

共 催:

日本粘土学会「粘土好物を利用したナノ構造機能材料研究グループ」、西日本ナノシート研究会、人・環境と物質をつなぐイノベーション創出ダイナミックアライアンス、物質・デバイス領域共同研究拠点

協 賛:

日本粘土学会、高分子学会、文部科学省新学術領域研究「 π 造形科学」

会 期:

2017年9月7日(木) 13:30 ~ 2017年9月8日(金) 12:00

会 場:

休暇村気仙沼大島 (〒988-0603 宮城県気仙沼市外畑16)

テーマ: 「 π 電子系化合物の光および磁気機能を次元性とダイナミクスで制御する」

π 電子系有機材料が示す伝導性・磁性・光機能性と分子や分子集合体のダイナミックな性質を融合させた有機物性科学の進展に注目し、次元制御と π 電子系化合物の接点をもたらす研究への展開を討論し、次世代の先端機能材料の創製に向けた展望を討論する予定です。分子性結晶の光および磁気物性に関する先進的な研究をされている講師による特別講演に、研究会若手メンバーによる話題提供を併せ、次元制御による機能材料開発の将来を展望いたします。第6回サマーセミナーへの皆様のご参加をお待ちしております。

招待講演者:

宮坂 等 (東北大学)、坂井 賢一 (千歳科学技術大学)、鈴木 康孝 (山口大学)、藤村 卓也 (島根大)

発表募集:

口頭発表 (発表13分, 質疑応答6分程度) を6件程度、学生のポスター発表を募集します。優秀な学生発表には表彰があります。申込件数によっては、口頭⇄ポスターへの振替をお願いします。口頭およびポスター発表は、1件につきA4用紙1ページの予稿原稿を後日提出いただきます。

参加費 (宿泊費、意見交換会参加費を含む):

会員 (日本化学会会員、協賛学会員を含む): 20,000円、非会員: 25,000円、学生: 10,000円

参加および発表申込締切:

7月31日(月) 定員 (60名) になり次第締め切りますので、早めにお申し込みください。

予稿原稿締切:

8月25日(金)

■ 編集後記 ■

第15号は、低次元というキーワードを離れ、光機能材料、中でも光機能性分子をテーマとしてみました。レビューは、発光生イリジウム錯体の開発をご専門としておられる、群馬大学の吉原先生、飛田先生に、トピックスは、フォトクロミック分子の集合体の開発をご専門の京都大学の廣瀬先生、特別企画は、光機能性のピレン材料の開発をご専門の高知大学の仁子先生に原稿を寄せていただきました、この場を借りて深く感謝いたします。レビューでは、単一分子の蛍光挙動を用いた生体中の酸素濃度の定量化という応用上非常に価値の高い研究を紹介していただきました。トピックスでは、界面における光をトリガーとした分子集合体の融解、固相化というサイエンティフィックに興味深い現象を紹介していただきました。特別企画においては、ピレンを π コアとして用いることで、応用上の価値の高い分子が数々生み出せることを紹介していただきました。また、当研究会内からは、芥川先生に巻頭言を、川俣先生、中戸先生には関連学会レポートを、宇佐美先生に研究室紹介の原稿を寄せていただきました。グループの長として心構えや研究室運営のヒントが感じられる内容となっており、楽しんで編集させていただきました。いずれの原稿も、著者の“色”を感じさせるしっかりとしたものであり、読み応えのある原稿ばかりかと思えます。読者の方には、いずれの話題も読み飛ばさずに、それぞれの“色”を感じながら読んでいただければ、幸いと思っております。

2017年7月

日本化学会研究会「低次元系光機能材料研究会」
ニュースレター 15, 2017 編集委員

鈴木 康孝

山口大学 理学部

江口 美陽

国立研究開発法人 物質・材料研究機構

山本 崇史

慶應義塾大学 理工学部