

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

(2013年7月)

1. 巻頭言
「たたら製鉄に触れて」
島根大学 笹井 亮
2. レビュー
「色素の光化学挙動におけるナノシートの効果」
首都大学東京 高木慎介
10. トピック
「層状Octosilicateの精密な表面修飾」
昭和電工株式会社 高橋信行
13. 関連学会レポート
「日本化学会第93春季年会特別企画および
第2回研究講演会」
信州大学 岡田友彦
15. 会告
17. 編集後記

■ 巻頭言 ■

たたら製鉄に触れて

島根大学大学院総合理工学研究科、笹井 亮

皆様は“日本刀”をご存知だろうか？神話の時代から伝わる日本独自の伝統的製鉄法で製造できる「折れず、曲がらず、よく切れる」という矛盾した特性が共存した世界的にもユニークな“刀（Sword）”である。このように矛盾する特性を併せもつ日本刀は、砂鉄を原料とした“たたら製鉄”で得られる良質な鉄、玉鋼（たまはがね）を伝統的な方法で鍛えることでのみ得られる。しかし、なぜ玉鋼である必要があるのか？伝統的技術のどの部分が重要なのか？さらに古刀（16世紀以前に製作された刀）に至っては具体的な製法すら詳しくはわかっておらず、高効率かつ生産的な製鉄プロセスが確立された現代に至っても日本刀、特に古刀は再現できてはいない。実際問題として原料となる鉄鉱石や砂鉄の質が昔と今では異なることや、火を起こすための薪の種類が異なることや、窯を作る粘土の質や気象条件などなど、様々な理由が重なり合った結果、古刀が再現できないということなのかもしれないが、科学者の一人としてはどこかに必ず科学的かつ普遍的な真理が隠されているはずだと信じてしまう（こう思ってしまうのは科学者としての性だと思うが）。著者が所属する島根大学大学院総合理工学研究科物理・材料科学領域には、この“たたら製鉄”で作られた日本刀の特性の発現理由を構成する鉄の結晶が示すナノ領域の組織や構造の違いから説明できることを明らかにした先生方がいる。彼らの話やその研究室の卒・修論発表を聞くと、鉄結晶が示す結晶や組織の階層構造が近代の鋼材と日本刀とでは大きく異なり、それが特性に影響を与えているようである。あくまでの著者の聞きかじりであるため詳細かつ正確な内容については専門家に譲るが、伝統的な日本刀製造技術では玉鋼に含まれる多種多様な不純物も原料の一部として扱っているように見える。そこまで考えた技術の体系化というのは並大抵ではなく、私にはこの技術が日本刀にかけた先達の意地の集大成に思え、感銘を受けている。

日本刀のように矛盾した特性を共存共栄した系の実現は多くの分野で求められている命題の一つであろう。多種多様な機能を併せもつ材料の実現は、学術的な変革にとどまらず場合によっては産業形態の変革にもつながるだろう。一般的に単体の化合物でこれを実現することは難しいため、発現させたい機能をもついくつかの物質を共存させた系が検討される。本研究会の会員の多くがこのような複雑系を対象とした研究に従事されていると理解しているが、歯がゆいことであるが目的とする機能を狙って発現させることは非常に難しい場合が多い。HPや前号までのニュースレターにも述べられているように、本研究会は低次元空間や次元制御により革新的な光・電子機能材料を創出するための議論の場を提供してくれる。会員それぞれが思い思いのアプローチで革新的な材料の創出や常識を打ち破るような原理原則を求めて研究を進めているわけであるが、著者は多機能材料創製に向けて日本刀の伝統的手法にならって、発現させたい機能すべてを一つの系に時には単に混ぜるだけであったり、低次元空間内にすべて閉じ込めたりすることで起こる現象をまず把握するところからはじめることが一つの手段として有効ではないかと考えている。案外予想外に面白い現象や常識に当てはまらない現象が起こったりするもので、こうした現象の中に眠る“磨けば光る珠”の欠片を見つけ、常識にとらわれず真摯に向き合えば、将来真理の一つとして扱われる革新的な成果が生まれると期待できる。そんな常識はずれの現象を発現・許容できる材料系の魅力を皆様とともに引き出し利用していくために、わが師の教え「心空（むな）しくして物事を見据えよ」を皆様とともに実践し、来るべき感動の瞬間を目にすべく日々精進したいものである。

著者紹介

笹井 亮（ささい りょう）

島根大学大学院総合理工学研究科・准教授

略歴：'97博士（理学：広島大学）取得後、名古屋大学にてPD(JSPS)・助手・講師を経て、'09より現職

現在の研究分野/テーマ：イオン交換性層状無機化合物、層状無機/有機複合系、分子検知、イオン交換、資源回収、水処理



色素の光化学挙動におけるナノシートの効果

首都大学東京 大学院都市環境科学研究科 分子応用化学域 高木 慎介

1. はじめに

ナノシートはその名の通り二次元の場を持つ材料である。多くのナノシートは分子レベルでの平滑性を有しており、不定形な表面を持つ材料とは多くの点で異なったホスト材料特性を示すものと予想される。最近、光合成において、水を分解して酸素を発生させている光化学系II (PSII) の結晶構造が1.9 Åの分解能で明らかにされた¹。歪んだ椅子型の構造を持ったマンガンクラスター (Mn_4CaO_5) が重要な役割を果たしていることがわかり、光合成および人工光合成の研究にはずみがついている。PSIIにおいては蛋白質がホスト材料となりマンガンクラスターを安定化させていると考えられる。この例を出すまでもなく、あらゆる分子は周辺環境に影響を受け、また、あらゆる化学反応は反応場のもとで進行する。現在の生物においては、蛋白質が極めて重要な反応場となっているが、その高次構造は複雑な三次元構造である。蛋白質の高次構造形成のメカニズムは複雑であり、蛋白質構造の人工的制御は依然として困難である。化学の役割の一つとして、生物が行っている複雑な反応を平易に実現することが挙げられるが、一方、蛋白質に絡む問題の複雑さは化学の生物領域への進出の大きな障壁となっている。蛋白質においては、もともとは一次元直鎖であった分子が、さまざまな相互作用のもとフォールディングし三次元構造を形成する過程が、大変複雑である。ナノシートは三次元から次元を一つ下げた二次元の基本構造を持った化合物群である。ナノシートは、複雑な蛋白質を単純化し、かつ、蛋白質の機能を一部実現しうる可能性のある材料である。蛋白質の機能は極めて多岐にわたるが、本稿ではナノシート材料による分子の性質の制御、特に色素分子の光化学的性質の制御に絞り概説を試みる。本稿の内容はまだ十分に確立していない部分を多く含んでおり、一般的なレビューとしては問題が多々あるかも知れない。そのような視点で読んで頂きたい、かつ、お気づきの点があればご指摘頂ければ幸いである。

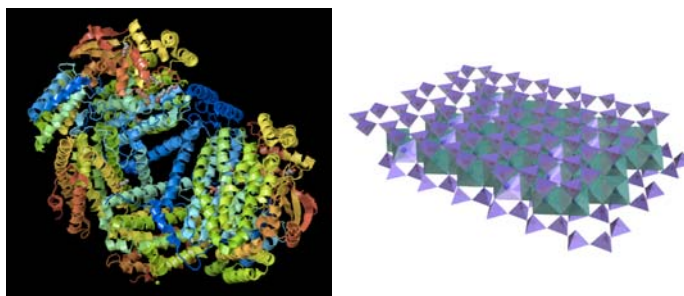


図1 左: 蛋白質 (Methane monooxygenase)²と、右: 代表的なナノシートである粘土鉱物の構造

2. 分子の光化学的性質³

本レビューでは、色素の光化学的性質について記述する。その理解のために、はじめに光化学を専門としない読者の存在を前提に、光化学の基本的な事柄を述べたい。分子が光を吸収すると電子の励起状態となるが、電子の励起状態からは多くの化学過程が進行可能である。これらの化学過程を表示するために、電子準位や振動準位を図式的に表したエネルギー状態図 (図2) が多用される。この図は Jablonski図と呼ばれ、簡略化のために相対的核配置を示していない。実際にはさらに多くの化学過程が存在するが、ここでは代表的な化学過程のみを示した。

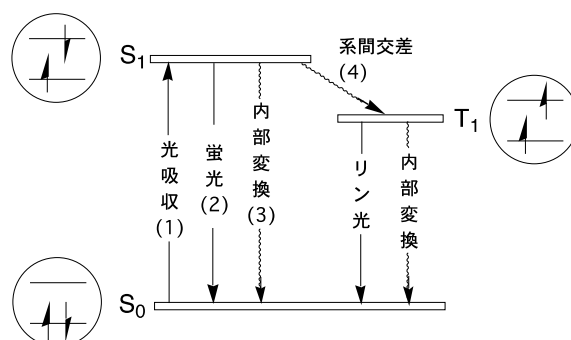


図2 電子配置とエネルギー状態図、及び、各光化学過程

この図に従えば、基底状態の分子Aが光吸収(1)により励起されて生じた励起分子A*は、次の(2) - (4)の過程により変化する。(2)の過程は励起状態からの光放出過程(蛍光放射)、(3)は励起

エネルギーを熱として放出する過程（内部変換、もしくは、無放射失活）、（4）は励起三重項への系間交差である。

A	+	hν	→	¹ A*	過程	速度	
¹ A*	→	A	+	hν	光吸収	I _a	(1)
¹ A*	→	A	+	熱	蛍光放出	k _f [¹ A*]	(2)
¹ A*	→	A	+	熱	内部変換	k _{ic} [¹ A*]	(3)
¹ A*	→	³ A*			系間交差	k _{isc} [¹ A*]	(4)

分子の代表的な光化学的パラメータとして励起寿命 τ 、蛍光量子収率 ϕ_f が挙げられるが、これらのパラメータは以下の式 (5), (6) で表現できる。すなわち、分子の光化学的性質について考えるとき、 k_f , k_{ic} , k_{isc} などのパラメータにたちかえて考えることが必要である。

$$\tau = \frac{1}{k_f + k_{ic} + k_{isc}} \quad (5)$$

$$\phi_f = \frac{k_f}{k_f + k_{ic} + k_{isc}} \quad (6)$$

k_f , k_{ic} , k_{isc} などのパラメータについて考えようとするとき、量子力学的な考察が欠かせない。ここでは、次章以降の理解を容易とするために、簡単に量子化学的な論理背景を述べておく。多原子分子を二次元のポテンシャル曲面で表現することは不可能であるが、理論の可視化のために系のポテンシャルエネルギーを二次元上で表現する。さらに、ポテンシャルエネルギー曲面は放物線的な形状をとるものと近似する。ここでは極めて重要な光化学過程である光の吸収、放射過程、及び、無放射過程について簡単に述べる。

2-1. 光の吸収

光化学過程を考えるときに、まずは光吸収を考える必要がある。光吸収により、分子は電子的励起状態と呼ばれる状態になるが（図3）、分子の中の電子配置、ポテンシャルエネルギー曲線などが変化する。電子配置が変わることにより、励起状態の分子は基底状態の分子に比べて、電子を出しやすく、かつ、電子を受け取りやすくなる。植物の光合成反応では、この性質を利用して酸化還元反応を行っている。その分子の光吸収のしやすさは、遷移確率の理論によって表現されるが、単純化して言えば、電子軌道部分、核振動部分、電子スピン部分により決定される。もう少し詳細な記述は次節で述べる。一方、その（最低励起状態の）吸収エネルギーは、その分子のHOMOとLUMOのエネルギー差によって、良い近似で表される。その分子がナノシートと複合化することで、HOMO、LUMOなどの電子準位、さらには、基底状態と励起状態のポテンシャルエネルギー曲線も大きく変わる可能性がある。これらの事実は、色素がナノシートと複合化することで、その吸光係数、吸収波長位置、振動構造などを大きく変化させる可能性があることを意味している。3章以降でその具体例を記述する。

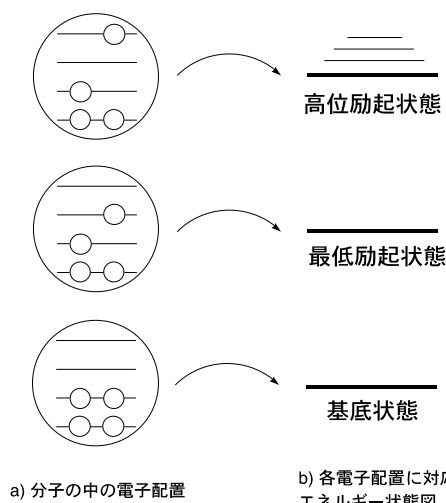


図3 分子の中の電子配置とエネルギー状態図

2-2. 放射過程

放射過程は励起寿命 (τ) や蛍光量子収率 (ϕ_f) を決定する重要な過程であり、その速度定数は k_f で表される。状態間の遷移確率は、電子軌道部分、核振動部分、電子スピン部分により決定されるが、端的に言えば、蛍光放射、すなわち、電子遷移は、その瞬間に類似の核配置と振動運動量をもつ状態間で起こりやすい。具体的には、始状態と終状態の振動波動関数 (χ_1 と χ_2) の重なりが大きい場合に起こりやすい。ここで、二つの状態のもつ振動波動関数の重なり積分の二乗 $\langle \chi_1 | \chi_2 \rangle^2$ を Franck-Condon 因子と呼ぶ。図4左に、基底状態、及び、励起状態における、核配置を示すポテンシャルエネルギー曲線、振動の波動関数の模式図を示した。Born-Oppenheimer 近似に従い、電子遷移の垂直遷移を考えると、図4のケースにおいては、 $0' \rightarrow 1$ 遷移の場合の $\langle \chi_1 | \chi_2 \rangle$ が最大となることがわかる。もちろん、分子の放射過程を単純に論ずることは出来ないが、同じスピン多重度内の放射過程であれば、主に、電子軌道部分と、ここで述べた Franck-Condon 因子が重要な因子である。

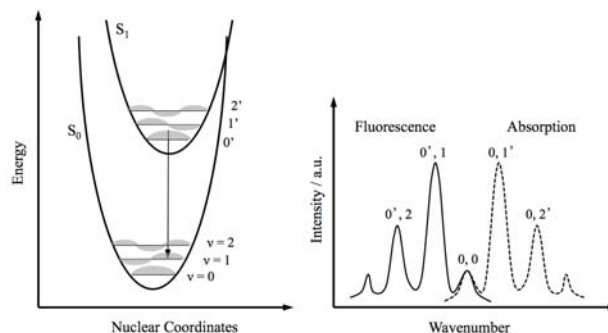


図4 基底状態、及び、励起状態における、核配置を示すポテンシャルエネルギー曲線

2-3. 無放射過程

(5), (6) 式をみてもわかるように、その分子の光化学的性質を知るためには、放射過程のみでは無意味であり、無放射過程との相対的關係を考える必要がある。無放射過程には、内部変換、系間交差などがあるが、ここでは主に内部変換について考える。分子構造を放物線的に書くことには無理があるが、基本的には内部変換も放射過程と同様に振動波動関数の重なり積分 $\langle \chi_1 | \chi_2 \rangle$ により議論することができる。但し、内部変換の場合には、その初期過程におけるエネルギー保存のため、垂直遷移は不可能である。ここで、i) 基底状態と励起状態の最安定構造が似ている場合、ii) その構造が大きく異なる場合について考える。基底状態と励起状態の最安定構造が似ている場合 (図5左)、励起状態から基底状態への等エネルギー的な水平移動を考えると、内部変換を起こすためには分子の振動は急激な構造変化を引き起こす必要がある。また、量子化学的に考えた場合にも、振動波動関数の重なり積分 $\langle \chi_1 | \chi_2 \rangle$ が小さいことが予想され禁制遷移であることがわかる。この場合、放射の $0' \rightarrow 0$ 遷移が起きやすいことも同時に予想される。一方、基底状態と励起状態の最安定構造が大きく異なる場合 (図5右) には、ポテンシャルエネルギー曲線の交点がある可能性が高い。放物線型のポテンシャル場においては波動関数はポテンシャル曲面上において密度が高くなることと相まって、この場合には交点での大きな重なり積分 $\langle \chi_1 | \chi_2 \rangle$ が予想される。すなわち、この場合にはエネルギー・運動・位相のすべての保存が可能であり内部変換が起きやすいと言える。

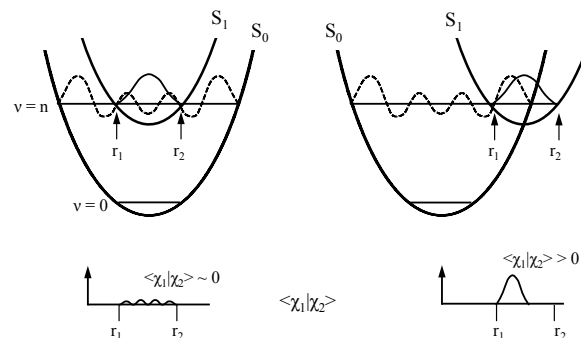


図5 基底状態、及び、励起状態におけるポテンシャルエネルギー曲線と、それらの重なり積分。左：基底状態と励起状態の最安定構造が似ている場合、右：基底状態と励起状態の最安定構造が大きく異なる場合。

ここでは、放射過程と無放射過程 (内部変換) について、粗い近似のもとに述べたが、ポテンシャルエネルギー曲線が光化学過程を強く支配していることが理解できるであろう。ナノシート上に複合化した分子は、当然そのポテンシャルエネルギー曲線が、溶液のそれとは異なっていることが予想される。言い方を変えれば、ナノシートの効果によって、分子の光化学特性を制御しうる可能性がある。

3. ナノシート-色素複合体における光吸収挙動⁴

これまでに、色素とナノシートを複合化させることによる吸収波長の変化が多数報告されている。色素の吸収波長のシフトには幾つかの要因があり、色素の会合、色素のプロトン化・脱プロトン化、ナノシートの電場効果、溶媒効果、色素の分子構造変化など多岐にわたる。著者らは、負電荷を有するナノシートである粘土鉱物とカチオン性色素の複合体について検討してきた。特に、色素の会合を排除した条件下で数十種類の色素について検討した。その結果、分子内に回転部位を持つ芳香族系色素において、ナノシートとの複合化による長波長シフトが多く観察された。すなわち、溶液中ではその二面角は通常90度に近いが、ナノシート上で分子全体が平面化して、 π 電子雲の拡張、および、それにより誘起される電子の効果により、吸収スペクトルの長波長シフトが起きているものと推測された。この推測を検証するため、ここでは、系統的に構造を変えた二価～四価カチオン性ポルフィリン分子の長波長シフトについて述べる。図6に用いた一連のポルフィリン誘導体の構造を示す。

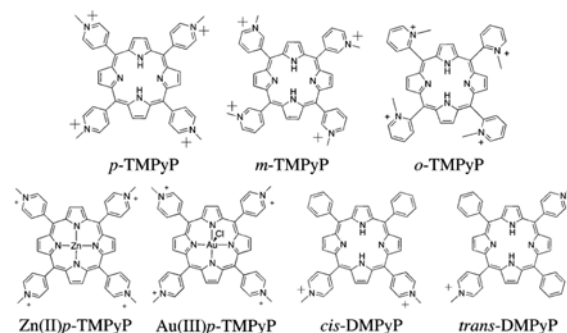


図6 カチオン性ポルフィリン誘導体

表1 各種ポルフィリンの極大吸収波長

	$\Delta\lambda_{\max}/\text{nm}$ (cm^{-1})	$\lambda_{\max}$ in water/nm	$\lambda_{\max}$ on the clay surface/nm
cis-DMPyP	36 (1.89×10^3)	419	455
p-TMPyP	30 (1.58×10^3)	421	451
Zn(II)p-TMPyP	27 (1.34×10^3)	435	462
trans-DMPyP	26 (1.39×10^3)	419	445
Au(III)p-TMPyP	14 (8.29×10^2)	404	418
m-TMPyP	12 (6.74×10^2)	416	428
o-TMPyP	6 (3.45×10^2)	414	420

精密な比較のために、i) ナノシートは水中で完全に剥離している、ii) ポルフィリン分子は会合していない、という条件下でその吸収スペクトル挙動を観察した。いずれのポルフィリンにおいても、ナノシート（ここでは化学合成サポナイト）との複合化により大きな長波長シフトが観察された。表1に、水中、及び、ナノシート複合体の極大吸収波長をまとめた。ポルフィリンの種類によって長波長シフトの程度が大きく異なることがわかる。なお、表には示していないが、ナノシートがスタックしてポルフィリン分子が挟まれるとさらに倍程度の長波長シフトが観察され、Mgポルフィリンでは、そのSoret帯が514 nmにも達する。さて、この長波長シフトの程度 ($\Delta\lambda_{\max}/\text{cm}^{-1}$) に対して様々な考察を行ったところ、そのポルフィリン分子のナノシートとの吸着平衡定数と良い相関があることがわかった。吸着平衡定数が大きい、すなわち、吸着力の強いポルフィリンにおいては、ナノシートの高度な平滑性を反映して、ポルフィリン分子の平面化の程度が大きいことが考えられる。これらの実験は、先に推測した、ナノシートとの複合化による分子構造の変化（共平面化）が長波長シフトの主要因である、という予測を強く支持するものである。なお、J会合体の形成も長波長シフトの原因となりうるが、ここで用いたポルフィリン類はSize-matching rule⁵により、会合体を形成しない。DFT計算においても、ポルフィリン環と周辺芳香環の二面角を80度から50度とすることで30 nmの長波長シフトが再現された。ポルフィリン環の歪みによる効果を完全に排除することは出来ないが、一連の実験よりナノシートとの複合化による吸収スペクトル変化には吸着分子の構造変化が大きく関わっていると考えられる。この現象は、原子レベルでの二次元平滑性を有するナノシートに独特の現象であると考えられ、光化学的な見地からも興味深い効果である。蛋白質のように、三次元的に分子構造の調節を行えるわけではないが、ナノシートの場合は二次元である故に、その分子がどのような構造に変形するかを予測しやすいことも興味深い点である。このような性質を利用して、サポナイト-色素複合体が色調変化する材料として利用可能なこともわかってきている^{6,7}。

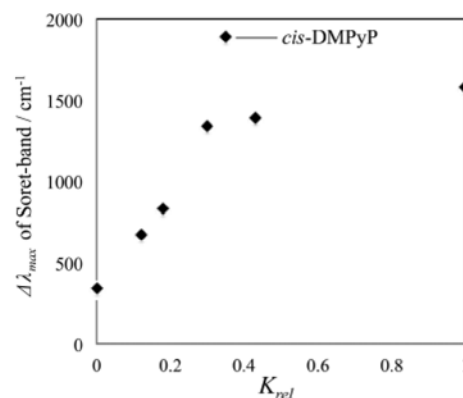


図7 吸着平衡定数とスペクトルシフト幅の相関

4. ナノシート-色素複合体における発光挙動⁸

発光量子収率、発光寿命は、その分子の励起状態からの反応を考えると非常に重要なパラメータである。発光量子収率が大きい分子は、センサーなどへの応用性が広がり、励起寿命の長い分子は、分子間光反応を有利に行うことができる。ナノシートと複合化することで、その分子の発光強度が数桁大きくなる現象がすでに報告されている。直感的に考えて、その分子の構造緩和、振動運動抑制などが働き、無放射失活が抑制されることで、蛍光量子収率が增大することが予期される。最近、特定の条件を満たせば、色素-粘土複合体は特異な発光挙動を示すことが明らかとなってきた。我々は等しい分子内カチオン数、カチオン電荷間距離、カチオン電荷配置を持つが、カチオン性置換基周囲の立体環境のみが異なる分子を用いて、その発光挙動について検討を行った。図8に示したトリフェニルベンゼン誘導体(TMABとTPAB)の分子内正電荷間距離は1.25 nmであり、ともにSize-Matching Rule(サイズマッチング則)を満たすことにより、サポナイト型ナノシート(平均負電荷間距離 = 1.2 nm)上で会合現象を起こしにくい。両分子の水中、及び、サポナイト上での蛍光減衰曲線を図9に示す。両分子ともすべての場合において一成分系で解析でき、その吸着構造が極めてシンプルなのがわかる。興味深いことに、TPABの場合においてのみ著しい蛍光寿命の長寿命化が観察された。立体的に嵩高い置換基を持つTMABは粘土ナノシートに吸着しても発光増強は起こらず($\phi_f = 0.51 \rightarrow 0.56$)、励起寿命の変化も観測されない。一方で、平面的な置換基を持つTPABは粘土ナノシートに複合化することで発光量子収率が5~6倍($\phi_f = 0.077 \rightarrow 0.42$)、励起寿命が3倍程度長くなった。

(5), (6)式を用いることで、この発光挙動の違いが、放射失活(k_f)に由来するのか、無放射失活過程($k_{nr} = k_{ic} + k_{isc}$)に由来するのかを計算することができる。それぞれの試料における k_f , k_{nr} の値を表2にまとめた。

TMABの場合では、 k_f , k_{nr} ともに、ナノシートとの複合化によってそれほど変化していないことがわかる。一方、TPABにおいては、 k_f の増大とともに、 k_{nr} の著しい減少が観測された。ここでは、これらの現象について、2-2, 3で述べたようなポテンシャルエネルギー曲線を用いた視覚的な考察を試みてみよう。ナノシートへの複合化により、非常にシンプルな予測として次の2点が考えられる。i) 粘土ナノシート上でゲスト分子の構造が強固に固定化されること、ii) 粘土ナノシート上に固定化された分子は、その基底状態の分子構造と励起状態の分子構造

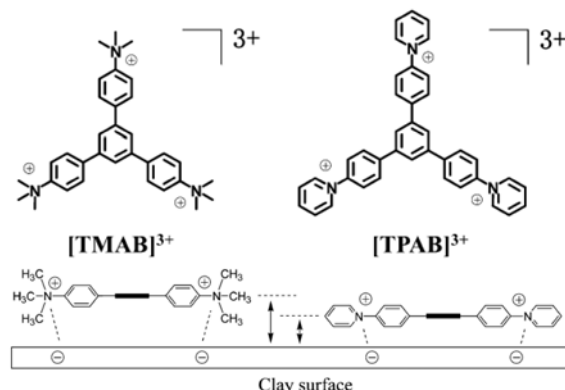


図8 二種の正三角形型カチオン配置を持つ分子の構造

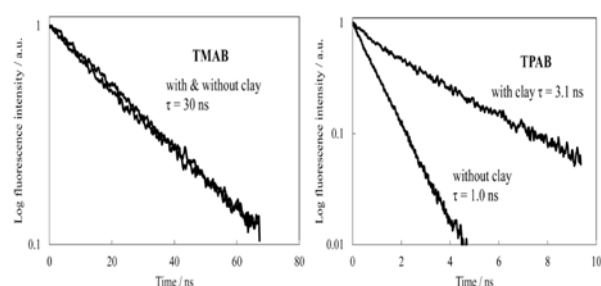


図9 TMABとTPABの蛍光減衰曲線

表2 TMABとTPABの水中、及び、ナノシート上における失活速度定数のまとめ

compound	k_f (ns ⁻¹)		k_{nr} (ns ⁻¹)	
	without clay	with clay	without clay	with clay
TMAB	0.017	0.015	0.016	0.018
TPAB	0.081	0.13	0.97	0.19

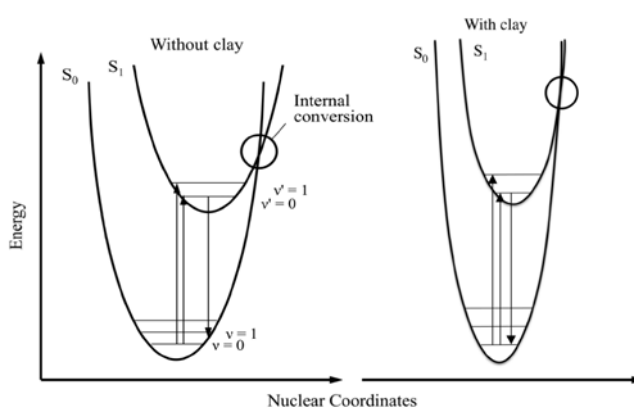


図10 基底状態と励起状態のポテンシャルエネルギー曲線、左：溶液中、右：ナノシート上

が類似すること、である。これらの効果を大胆に図示したものが図10である。i)の効果は、その最適構造から少しでも構造が変わるとポテンシャルが大きく上がるということを意味しており、図中ではポテンシャルカーブを鋭くすることにより表現している。ii)の効果は、基底状態と励起状態の最安定構造をほぼ同じ核配置とすることで表現している。この図が正しいとするならば、ナノシート上に強く固定化された分子は、大きなFranck-Condon因子により放射失活速度 k_r が大きくなり、一方、無放射失活 k_{nr} も小さくなる可能性がある（基底状態と励起状態のポテンシャルエネルギー曲線の相対配置によっては必ずしも小さくならない）ことがわかる。これらの考察より、TPABにおいては分子の構造が強固に固定化されることにより、放射失活速度の増大や無放射失活の抑制が起きているものと考えている。ゲスト分子のカチオン部位が粘土ナノシートのアニオン電荷に近づくほど静電相互作用は強く働く。そのため平面的な置換基を持つ分子の方が分子全体の共平面化により粘土ナノシート上に強固に吸着して固定化され、このような発光特性の変化を発現すると理解できる。実際には、このような単純なポテンシャルエネルギー曲線を使うことは極めて粗い近似であり、かつ、速度論的な考察も加えねばならないと考えられるが、著者の経験上では、この考察はおおよそ成り立つことが多いと感じている。ナノシートとの複合化により、 $0' \rightarrow 0$ 遷移の振動構造が強くなる場合が多く、このことは図10が定性的に正しいことを強く示唆している。このような現象は、原子レベルで平滑な平面を持つ粘土鉱物特有の性質によるものであり、ある程度その効果が予想できる点で大変興味深い。

5. ナノシート-色素複合体における色素の光化学活性⁹

ここまで、一分子的な分子の光化学挙動について述べてきた。この分子を用いて、光捕集系や人工光合成系などを組み立てようと思えば、分子間反応を考える必要がある。著者らは、エネルギー移動や電子移動について多く検討してきたが、その効率を上げようとする、色素分子の自己蛍光消光が障害となることが多い。分子間反応を不均一系で行おうとする場合、分子を一定以上高密度にする必要があるが、そのような高密度系では、多くの場合、同じ分子同士での蛍光消光反応（多くの場合は電子移動だと思われる）が観測される。では、ナノシート上で、自己蛍光消光反応を支配している因子は何であろうか？ 図11左に示したポルフィリン誘導体を用い、系統的に自己蛍光消光の要因について検討した。図11右は、そのポルフィリンのサポナイト上での吸着量を、0.05, 20, 70%と変化させたときの蛍光スペクトルである。これらのポルフィリンは静的な消光を起こしていないことを、吸収スペクトル挙動、時間分解蛍光減衰挙動の観察から確認しているので、観察された蛍光消光は、ポルフィリン分子どうしでの動的な自己蛍光消光である。動的な蛍光消光としては、分子衝突による電子移動、熱的失活の促進、結合の組み替えを伴う有機光化学的反応、などが考えられる。自己消光の程度を表す指標として $k_{SQ} (= 1/\tau_{70\%} - 1/\tau_{0.05\%})$ を設定し、吸着平衡定数など様々なパラメータとの相関性について検討した。ここで、 $\tau_{1\%}$ は、ポルフィリンの吸着量が1% vs カチオン交換容量の時の蛍光寿命である。図12に、 k_{SQ} と、吸着平衡定数K、及び、計算により求めた

ナノシート-ポルフィリン間の静電引力 V_{sum} との相関を示す。 k_{SQ} と吸着平衡定数 K_{rel} の間には相関性が見られなかったが、 k_{SQ} と静電引力 V_{sum} の間には一定の相関が見られた。すなわち、静電引力の強い系では自己蛍光消光が起きにくい。この系では、ポルフィリン

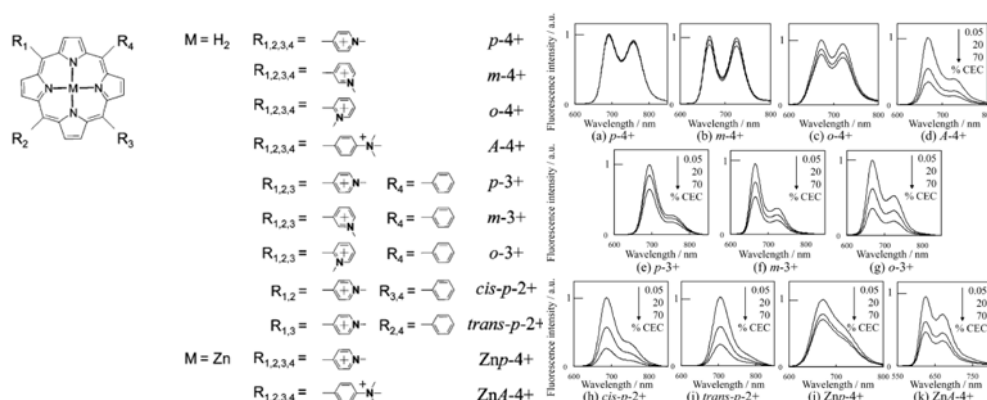


図11 自己蛍光消光の検討に用いたポルフィリン誘導体と、それらの自己蛍光消光挙動

の吸着は主に、疎水性相互作用と静電引力が支配していると考えられる。ここで、疎水性相互作用は、ポルフィリンをナノシート表面に押しつける効果は大きい、ポルフィリン分子が面内で動き回ることに対しては大きな障壁を与えないと考えられる。一方、静電引力はポルフィリン分子が面内で動き回ることに対して大きなエネルギー障壁を与えることが自明である。従って、図12の結果より、ポルフィリン分子の面内での動きやすさが自己蛍光消光を支配する大きな要因であることが明らかとなった。また、この結果より吸着エネルギーのうち、疎水性相互作用が占める割合がかなり大きいことも示唆される。蛍光自己消光の要因は主に電子移動であると考えているが、もちろん電子移動は分子接触だけでなく、酸化還元エネルギー、再配向エネルギーな

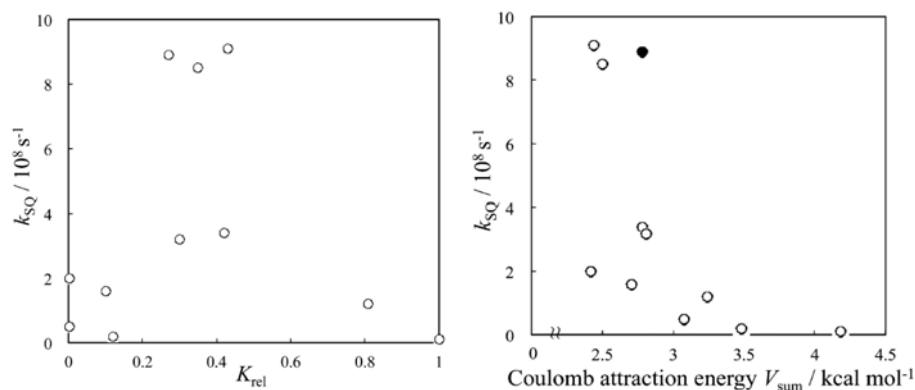


図12 自己消光の程度を表す指標 k_{SQ} と吸着平衡定数 K_{rel} 、静電引力 V_{sum} との相関 (●はZnを中心金属に持つポルフィリン)

どもにも支配される。現在、普遍的に蛍光自己消光を制御する方法論を模索中であるが、最近、吸着分子をカプセル状分子で覆えば、その分子の自己蛍光消光を完全に抑制できるという興味深い事実を見出している¹⁰。

5. 最後に

著者らは、光捕集系や人工光合成系の実現を目標の一つとして研究を進めている（例えば、図13）¹¹⁻²⁴。これらの応用的な成果も得られてきているが、本稿ではあえて、かなり基礎的であり、かつ、まだ十分にその解釈が確立していない内容を記述した。ナノシート材料、ナノシート-色素複合体においては応用面では既に十分にその存在価値が認められているが、一方、基礎的な部分においては未解明の部分が多いと考えたからである。ナノシート材料は、原子レベルで平滑な表面を持つという特徴以外に、その積層構造が柔軟に変化する、電荷配列を制御する、層間空間を制御するなど、極めて多様な魅力を有している。これらの機能はいずれも、従来のホスト材料ではなし得なかった応用的成果、ならびに、学術的な成果を生み出せる可能性を秘めている。本稿で記述した内容は未成熟な部分を含んでいるが、ナノシートをはじめとする低次元系材料が化学という学問領域のブレークスルーとなることに少しでも貢献できれば幸甚である。

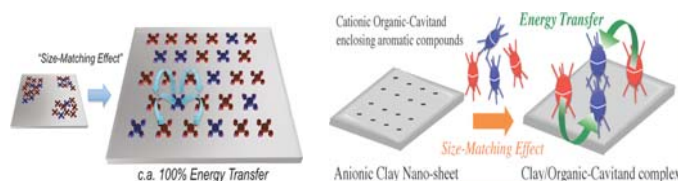


図13 左) 分子配列制御技術に基づくナノシート型人工光捕集系、右) カプセル状超分子-ナノシート複合体における高効率エネルギー移動系

謝辞

本稿で紹介した我々のグループの研究成果は、井上晴夫博士、立花宏博士、嶋田哲也博士（首都大学東京）、増井大博士（東京医科大）、江口美陽博士（筑波大）、石田洋平博士（学振PD）、ならびに、藤村卓也氏（学振DC1）、塚本孝政氏をはじめとする多くの学生の努力の賜物である。また、本研究成果の多くは、科学技術振興機構さきがけ研究（2008-2012）で得られたものである。ここに記して感謝する。

参考文献

- 1) Y. Umena, K. Kawakami, J. R. Shen, N. Kamiya, *Nature*, **2011**, 473, 55–60.
- 2) 日本蛋白質構造データバンク (PDBj).
- 3) Modern Molecular Photochemistry, N. J. Turro, Univ. Science Books (1991).
- 4) Y. Ishida, D. Masui, T. Shimada, H. Tachibana, H. Inoue, S. Takagi, *J. Phys. Chem. C*, **2012**, 116, 7879–7885; and references therein.
- 5) S. Takagi, T. Shimada, M. Eguchi, T. Yui, H. Yoshida, D. A. Tryk, H. Inoue, *Langmuir*, **2002**, 18, 2265–2272.
- 6) S. Takagi, T. Shimada, D. Masui, H. Tachibana, Y. Ishida, D. A. Tryk, H. Inoue, *Langmuir*, **2010**, 26, 4639–4641.
- 7) T. Fujimura, T. Shimada, S. Hamatani, S. Onodera, R. Sasai, H. Inoue, S. Takagi, *Langmuir*, **2013**, 29, 5060–5065.
- 8) T. Tsukamoto, T. Shimada, S. Takagi, *J. Phys. Chem. C*, **2013**, 117, 2774–2779.
- 9) Y. Ishida, T. Shimada, H. Tachibana, H. Inoue, S. Takagi, *J. Phys. Chem. A*, **2012**, 116, 12065–12072.
- 10) Y. Ishida, R. Kulasekharan, T. Shimada, S. Takagi, V. Ramamurthy, *Langmuir*, **2013**, 29, 1748–1753.
- 11) S. Takagi, T. Shimada, Y. Ishida, T. Fujimura, D. Masui, H. Tachibana, M. Eguchi, H. Inoue, *Langmuir* (Invited Feature Article), **2013**, 29, 2108–2119; and references therein.
- 12) S. Takagi, M. Eguchi, D. A. Tryk, H. Inoue, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, **2006**, 7, 104–126; and references therein.
- 13) Y. Ishida, T. Shimada, S. Takagi, *J. Phys. Chem. C*, **2013**, 117, 9154–9163.
- 14) M. Eguchi, T. Shimada, D. A. Tryk, H. Inoue, S. Takagi, *J. Phys. Chem. C*, **2013**, 117, 9245–9251.
- 15) Y. Nabetani, H. Takamura, Y. Hayasaka, S. Sasamoto, Y. Tanamura, T. Shimada, D. Masui, S. Takagi, H. Tachibana, Z. Tong, H. Inoue, *Nanoscale*, **2013**, 5, 3182–93.
- 16) S. Hagiwara, Y. Ishida, D. Masui, T. Shimada, S. Takagi, *Clay Science*, **2013**, 17, 7–10.
- 17) T. Fujimura, Y. Misaki, D. Masui, T. Shimada, S. Takagi, *Clay Science*, **2012**, 16, 121–125.
- 18) T. Shimada, S. Hamatani, S. Onodera, Y. Ishida, H. Inoue, S. Takagi, *Res. Chem. Intermed.*, **2012**, 39, 269–278.
- 19) S. Hagiwara, Y. Ishida, D. Masui, T. Shimada, S. Takagi, *Tetrahedron Letters*, **2012**, 53, 5800–5802.
- 20) Y. Ishida, D. Masui, H. Tachibana, H. Inoue, T. Shimada, S. Takagi, Shinsuke, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2012**, 4, 811–816.
- 21) T. Shimada, A. Kumagai, S. Funyu, S. Takagi, D. Masui, H. Tachibana, D. A. Tryk, H. Inoue, *Faraday Discuss.*, **2012**, 155, 145–163.
- 22) Y. Nabetani, H. Takamura, Y. Hayasaka, T. Shimada, S. Takagi, H. Tachibana, D. Masui, Z. Tong, H. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 17130–17133.
- 23) Y. Ishida, T. Shimada, D. Masui, H. Tachibana, H. Inoue, S. Takagi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 14280–14286.
- 24) T. Egawa, H. Watanabe, T. Fujimura, Y. Ishida, M. Yamato, D. Masui, T. Shimada, H. Tachibana, H. Yoshida, H. Inoue, S. Takagi, *Langmuir*, **2011**, 27, 10722–10729.

著者紹介

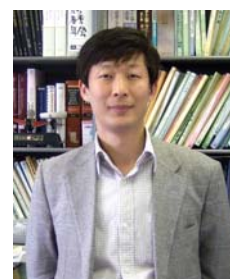
高木 慎介 (たかぎ しんすけ)

首都大学東京・准教授 (大学院都市環境科学研究科 分子応用化学域)

略歴：東京都立大学助手を経て、2006年より首都大学東京准教授。その間、1999–2000年 米国Tulane大学招聘研究員兼任、2008–2012年 科学技術振興事業団さきがけ研究員兼任、2008年より大阪府立大学客員准教授兼任。アジア光化学協会APA Prize for Young Scientist受賞(2004)、「化学と工業」誌 化学のフロンティア選出(2005)、日本粘土学会奨励賞受賞(2009)。

現在の研究分野/テーマ：光化学、ナノ構造化学、ポルフィリンの化学、粘土鉱物の化学、低次元光機能材料

趣味：食べること、平地歩き



■トピック■

層状Octosilicateの精密な表面修飾

昭和電工株式会社 応用化学品研究所
高橋信行

1. はじめに

無機層状物質は分子/イオンなどとの相互作用を利用した層間導入（インターカレーション）反応により多様な無機有機複合体が合成できる。無機層状物質のなかでも、層状ケイ酸塩は層の骨格が SiO_4 四面体のみから構成されたカチオン交換性の層状物質であり、天然に存在するものではmagadiite¹⁻³⁾、kenyaite^{1,4)}、makatite⁵⁻⁷⁾、kanemite ($\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)⁸⁻¹²⁾などがよく知られている。層表面には SiOH/SiO^- 基が規則的に配列しており、その密度および配置は層状ケイ酸塩の種類によって異なる。層表面の SiOH/SiO^- 基により、ゲスト種に対してカチオン交換反応、酸塩基反応、ファンデルワールス力による吸着などによりインターカレーション反応ができる。さらに、 SiOH/SiO^- 基同士の縮合やシランカップリング剤によるキャッピングなどの共有結合性修飾が可能な点が層状ケイ酸塩の特徴である。¹³⁻¹⁵⁾ しかしながら、層状ケイ酸塩は SiOH/SiO^- 基が規則的に配列しているといっても、一般的にシランカップリング剤などのゲスト種の配列は通常はランダムになってしまう。

2. 層状octosilicateの特徴

層状ケイ酸塩のなかでも、octosilicate ($\text{Na}_8[\text{Si}_{32}\text{O}_{64}(\text{OH})_8] \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ 、ileriteやRUB-18とも呼ばれる)¹⁶⁻²³⁾は特徴的な SiOH/SiO^- 基の並び方を有する。向かい合ったペアが一行に配列しており（図1）、その距離と角度が絶妙であり、ちょうど良く一つのペアにつき一つシランカップリング剤が反応する。そして隣のペア同士は距離があたり角度が悪かったりするため、シランカップリング剤は、ペアをまたいだ SiOH/SiO^- 基に対する反応はしない。この特異的な SiOH/SiO^- 基の並びにより、後記のような決まった位置に一つずつシランカップリング剤が反応する理想的な表面修飾反応が可能となる。

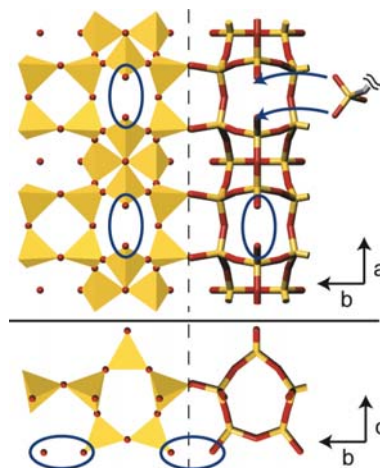


図1. 層状octosilicateの結晶構造。楕円は向かい合ってペアになった SiOH/SiO^- 基を示す。(Reprinted from ref. 26 with permission; copyright 2010, American Chemical Society.)

3. Octosilicateの結晶構造のボトムアップ構築

Octosilicateの表面修飾について望月らが先駆的な研究をしている。望月らはdialkoxydichlorosilaneをoctosilicateに反応させることで結晶性の新規層状ケイ酸塩を得ている。²⁴⁾ 90%以上のoctosilicate層表面の SiOH/SiO^- 基が反応し、dialkoxydichlorosilaneがほぼすべて Q^2 環境で固定化されていることが示された。粉末XRDパターンの結果から高い結晶性の層状物質が得られていることが示されている。さらに、残存した Si-OR 基を加水分解することで新たな SiOH 基が得られる。つまり、octosilicateはシランカップリング剤による表面修飾でボトムアップアプローチにより結晶性のケイ酸層が一層追加できたこととなる（図2）。

さらに、望月らはoctosilicateをalkoxytrichlorosilanesで修飾し、その後の $\text{H}_2\text{O/DMSO}$ もしくは $\text{H}_2\text{O/acetone}$ による加水分解により二次元もしくは三次元結晶構造を得ることに成功している（図3）。²⁵⁾ このようにレゴブロックのように、規定された位置に一つずつシランカップリング剤がoctosilicateに対して固定化することが出来る。

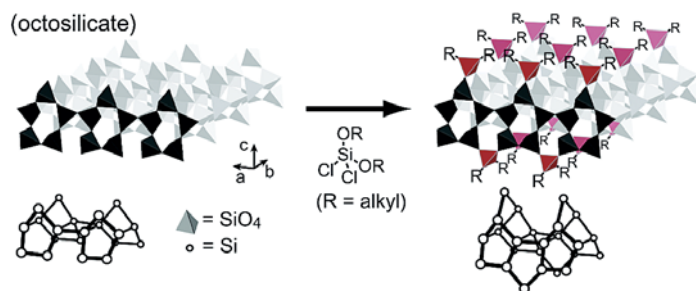


図2. Octosilicateへのdialkoxysilyl基の固定化。赤い四面体は新たに追加された SiO_4 四面体を示す。(Reprinted from ref. 24 with permission; copyright 2002, American Chemical Society.)

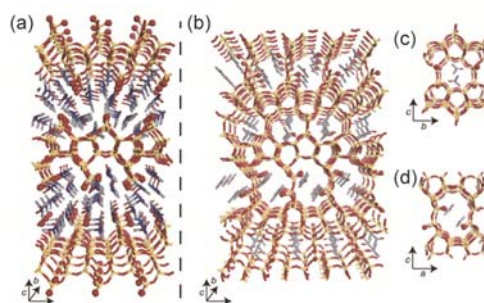


図3. Octosilicateへのalkoxytrichlorosilaneの固定化とその後の加水分解によって得られた2次元(a)および3次元(b)構造体。(Reprinted from ref. 25 with permission; copyright 2005, American Chemical Society.)

4. Octosilicateへのイオン液体の固定化によるアニオン交換体の合成

筆者らはoctosilicateの層表面SiOH/SiO⁻基に対してイオン液体であるイミダゾリウム塩を有するシランカップリング剤を固定化することで、アニオン交換性の新規層状複合体を合成した(図4)。²⁶⁾ 本系においてもやはりシランカップリング剤は一つのペアに対しておおむね一つのシランカップリング剤が規則的に固定化された。つまり、結果にみるとoctosilicateの2つのSiOH/SiO⁻基(カチオン交換性)が1つのイミダゾリウム基(アニオン交換性)に量論的に変換されたことになる。

得られた層状複体のアニオン性色素の吸着能を調査すると、高いアニオン交換容量(2 meq/g)を示し、一般的によく知られたアニオン交換性の層状複水酸化物(LDH)に匹敵した。また、得られた層状複体のCl⁻、Br⁻、I⁻、NO₃⁻イオンに対する選択性は、LDHのそれと大きく異なっており、さらにイミダゾリウム基に結合したアルキル鎖の鎖長により選択性が変化した。

一般にLDHは酸性溶液中(<pH4)で溶解してしまうが、本系の層状複合体はpH1でも安定であった。この耐酸性を生かして、経口投与の薬剤担体への応用可能性を調査した。腸で代謝されて薬効を示すアニオン性薬剤分子Sulfasalazineを層状複合体層間にインターカレーションした。胃酸を模した酸性水溶液中で生成物を攪拌するとSulfasalazineは脱着せず、腸液を模した中性水溶液中ではすみやかに脱着した。新規アニオン交換性層状複体の高い設計性と耐酸性が明らかになった。

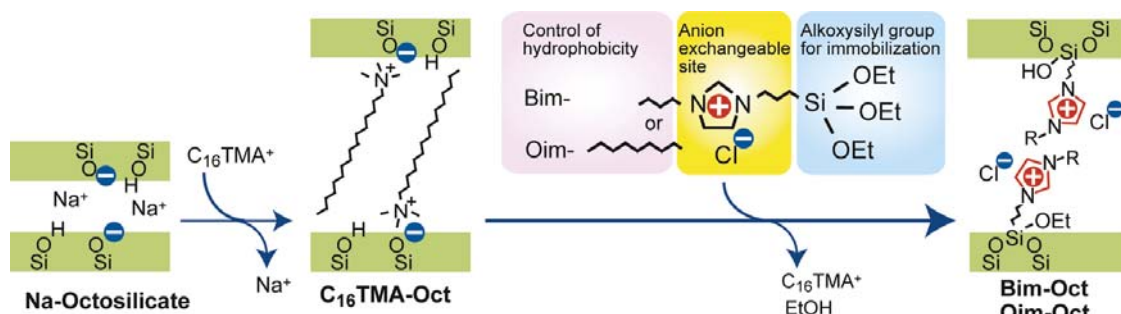


図4. Octosilicateへのimidazolium塩シランカップリング剤の固定化。Step1) hexadecyltrimethylammoniumとのイオン交換、Step2) imidazolium塩シランカップリング剤の固定化。(Reprinted from ref. 26 with permission; copyright 2010, American Chemical Society.)

5. Octosilicateの剥離

筆者らはさらに前項で得られた層状複体の剥離による無機-有機複合ナノシートの合成に成功した。²⁷⁾ 前項で得られたイミダゾリウム基を修飾した層状複合体を水中に分散し、超音波処理を行うことで層が完全に剥離し、単層の結晶性ナノシートが得られた(図5)。この剥離現象の要因は2つ考えられ、(1)層表面に固定化したイミダゾリウム基の高い水和性が水分子による膨潤とそれに続く剥離を誘起している、(2)層間相互作用を強く持つSiOH/SiO⁻基がほぼすべてキャッピングされたためであると考えられる。また、ナノシートを集積した透明かつ均一な薄膜が得られており、さらにその薄膜中のシート間にアニオン性色素をインターカレーションでき(図6)、光学材料への応用も期待できる。

一方で、最近、長田らによってoctosilicateの層間にdidecylidimethylammoniumイオンをインターカレーションしたイオン交換体がpentane中で単層剥離することも見いだされている。²⁸⁾

6. 最後に

近年、層状ケイ酸塩ならびに層状ゼオライト(lamellar zeolite)の研究が盛んになってきており、触媒能などの高い機能性も示されている。²⁹⁻³¹⁾ Octosilicateもゼオライトの一種(RUB-18)として扱うこともでき、層状ゼオライトの研究例としても役立つのではなかろうか。

シリカおよびシリケート表面へのシランカップリング剤の反応は工業上でもよく使われ重要な反応である。通常はアモルファスシリカ表面への反応であるため、シランカップリング剤の固定はランダムになる。この反応を理想的な系で考えようとしたときに、SiOH/SiO⁻基が規則的に並んだ表面が幾層も存在する層状ケイ酸塩は非常に魅力的なモデル材料である。層状octosilicateはそのなかでもとびきり理想的なシランカップリング反応の場を提供するホストであり、今後の研究の進展によりシリカ

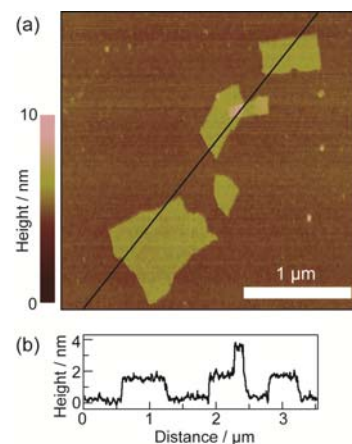


図5. (a) 層状複合体Bim-Octを水中で剥離した試料のAFM像。(b)AFM像の黒線上のheight profile。(Reprinted from ref. 27 with permission; copyright 2011, American Chemical Society.)



図6. ナノシートをガラス基板上にスピコートした試料(左)と、Orange IIをイオン交換させた試料(右)。(Reprinted from ref. 27 with permission; copyright 2011, American Chemical Society.)

およびシリケートの表面修飾反応の基礎・応用研究の発展に寄与することが大いに期待できる。

謝辞

本稿で紹介した筆者らの研究は黒田一幸教授（早稲田大学）の指導の下で行われたものであり、非常に恵まれた環境で自由に研究をさせてくださったことに深く感謝する。これらの研究は秦英夫博士（株式会社資生堂）との共同研究でなされたものであり、感謝申し上げる。また、様々な面でお世話になった黒田研究室のメンバーの方々に謝辞を述べたい。

参考文献

- 1) H. P. Eugster, *Science* **157**, 1177 (1967).
- 2) G. W. Brindley, *Am. Mineral.* **54**, 1583 (1969).
- 3) J. M. Rojo, E. Ruiz-Hitzky, J. Sanz, *Inorg. Chem.* **27**, 2785 (1988).
- 4) K. Beneke, G. Lagaly, *Am. Mineral.* **68**, 818 (1983).
- 5) R. L. Hay, *Contrib. Mineral. Petrol.* **17**, 255 (1968).
- 6) R. A. Sheppard, A. J. Gude, R. L. Hay, *Am. Mineral.* **55**, 358 (1970).
- 7) H. Annehed, L. Falth, F. J. Lincoln, *Z. Kristallogr.* **159**, 203 (1982).
- 8) Z. Johan, G. F. Maglione, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **95**, 371 (1972).
- 9) K. Beneke, G. Lagaly, *Am. Mineral.* **62**, 763 (1977).
- 10) H. Gies *et al.*, *Microporous Mesoporous Mater.* **21**, 183 (1998).
- 11) L. A. J. Garvie, B. Devouard, T. L. Groy, F. Cámara, P. R. Buseck, *Am. Mineral.* **84**, 1170 (1999).
- 12) S. Vortmann, J. Rius, B. Marler, H. Gies, *Eur. J. Mineral.* **11**, 125 (1999).
- 13) W. Schwieger, G. Lagaly, in *Handbook of Layered Materials*, S. M. Auerbach, K. A. Carrado, P. K. Dutta, Eds. (Marcel Dekker, Inc., New York, 2004), pp. 541-629.
- 14) E. Burzo, in *Magnetic Properties · Magnetic Properties of Non-Metallic Inorganic Compounds Based on Transition Elements*, H. P. J. Wijn, Ed. (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2009), vol. 2715b.
- 15) N. Takahashi, K. Kuroda, *J. Mater. Chem.* **21**, 14336 (2011).
- 16) R. K. Iler, *J. Colloid Sci.* **19**, 648 (1964).
- 17) W. Schwieger, D. Heidemann, K.-H. Bergk, *Rev. Chim. Miner.* **22**, 639 (1985).
- 18) G. Borbély *et al.*, *Clays Clay Miner.* **39**, 490 (1991).
- 19) S. Vortmann, J. Rius, S. Siegmann, H. Gies, *J. Phys. Chem. B* **101**, 1292 (1997).
- 20) I. Wolf, H. Gies, C. A. Fyfe, *J. Phys. Chem. B* **103**, 5933 (1999).
- 21) U. Brenn *et al.*, *Microporous Mesoporous Mater.* **40**, 43 (2000).
- 22) M. Borowski, I. Wolf, H. Gies, *Chem. Mater.* **14**, 38 (2002).
- 23) M. Borowski, O. Kovalev, H. Gies, *Microporous Mesoporous Mater.* **107**, 71 (2008).
- 24) D. Mochizuki, A. Shimojima, K. Kuroda, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 12082 (2002).
- 25) D. Mochizuki, A. Shimojima, T. Imagawa, K. Kuroda, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 7183 (2005).
- 26) N. Takahashi, H. Hata, K. Kuroda, *Chem. Mater.* **22**, 3340 (2010).
- 27) N. Takahashi, H. Hata, K. Kuroda, *Chem. Mater.* **23**, 266 (2011).
- 28) S. Osada, A. Iribe, K. Kuroda, *Chem. Lett.* **42**, 80 (2013).
- 29) K. Varoon *et al.*, *Science* **334**, 72 (2011).
- 30) M. Tsapatsis, W. Fan, *ChemCatChem* **2**, 246 (2010).
- 31) F. S. O. Ramos, M. K. d. Pietre, H. O. Pastore, *RSC Advances* **3**, 2084 (2013).

著者紹介

高橋 信行（たかはし のぶゆき）

昭和電工株式会社 応用化学品研究所・エンジニア

略歴：

2006年早稲田大学工学部応用化学科卒、2008年早稲田大学大学院理工学研究科応用化学専攻修士課程修了、2011年早稲田大学先進理工学研究科応用化学専攻博士後期課程修了、2008-2011年日本学術振興会特別研究員、2011年より現職。

現在の研究分野/テーマ： 有機-無機複合材料、成形材料、高輝度小角X線散乱分析



■ 関連学会レポート ■

日本化学会第93春季年会特別企画および 第2回研究講演会

信州大学工学部 岡田友彦

1. 日本化学会第93春季年会 特別企画

1-1. 概要と当日の様子

2013年3月25日に立命館大学 びわこ・くさつキャンパスにおいて、日本化学会研究会「低次元系光機能材料研究会」の主催で、特別企画「次元性がもたらす分子性材料の多重機能化」を開催した。芥川智行先生（東北大学、本研究会運営委員）が中心となって会を企画運営した。今回は、次元性と光・電子・磁気機能との関連をとくに重要視して材料設計にとりくんでおられる第一人者の先生方をお招きし、研究会のメンバーも加わって、当該分野の将来像を描きながらの議論が交わされた。年会最終日にもかかわらず、多くの来場者（聴講者数最大100名弱）もあって、盛況裡に終了した。講演リストを以下に記載する。

1-2. 特別企画講演 題目及び講演者（敬称略）の一覧

座長 川俣 純 (09:30~10:50)

4SH-01 特別企画講演 はじめに（東北大多元研）芥川 智行

4SH-02 特別企画講演 フォトクロミック分子結晶の結晶構造と多重機能（立教大理）森本 正和

4SH-03 特別企画講演 前例無き三次元構造を有するソフトマター（理研基幹研・東工大資源研）福島 孝典

4SH-04 特別企画講演 ナノ空間物質中での分子の連携・協調を利用した特異な光触媒機能（豊田中研）稲垣 伸二

座長 芥川 智行 (11:05~12:30)

4SH-05 特別企画講演 多重機能分子性界面がもたらす光・電子物性（名大物質科学研・CREST）阿波賀 邦夫

4SH-06 特別企画講演 無機ナノシート層間に取り込まれた有機化合物の光物性（山口大院医）川俣 純

4SH-07 特別企画講演 次元交差領域における物質探索（京大院理）北川 宏

4SH-08 特別企画講演 総括（東北大多元研）芥川 智行

2. 第2回研究講演会(International Symposium on Application of Mesostructured Materials in Optics and Electronics)

2-1. 概要と当日の様子

2013年5月18日に早稲田大学西早稲田キャンパスにおいて、第2回研究講演会がInternational Mesostructured Materials Associationとの共催で、8th International Mesostructured Materials Symposium (IMMS2013)のプレシンポジウムとして開催された。宮田浩克先生（キヤノン株式会社、本研究会運営委員）が世話人となって、メソポーラスシリカをはじめ、無機ナノシートをbuilding blocksとしたメソ構造体の光・電子・磁性機能について最新のトピックスが紹介された。本研究会からは、笹井先生（島根大学、本研究会役員）および山本先生（慶応義塾大学、本研究会運営委員）が招待講演者として加わり、中戸先生（九州工業大学、本研究会役員）が組織委員として運営に携わった。講演リストを以下に記載する。

2-2. 講演題目及び講演者（敬称略）の一覧

1. David Grosso (Univ. Paris) "Liquid deposition approaches towards complex mesoporous films"

2. Katsuhiko Ariga (NIMS) "Best of both worlds: Mesoporous & layer-by-layer"

3. Chia-Wen Wu (National Taiwan Univ.) "Functionalized mesoporous silica and titania materials for supercapacitors, water splitting and flexible dye-sensitized solar cells (DSSCs)"

4. Takashi Yamamoto (Keio Univ.) "Magnetic layer-by-layer films of inorganic nanosheets"

5. Osamu Terasaki (KAIST) "Fine structures of porous crystals: EM study"

6. Ryo Sasai (Shimane Univ.) “Molecular adsorption into layered inorganic/organic dye hybrid solids and its spectroscopic response”
7. George Zhao (Queensland Univ.) “Mesoporous TiO₂ for water purification”
8. Yasutomo Goto (Toyota Central R&D Labs) “Charge-transporting periodic mesoporous organosilicas”
9. Sheng Dai (Oak Ridge National Lab.) “Ionic liquids for controlled synthesis of mesoporous materials for energy-related applications”

■会告■

【主催・共催行事】

・日本化学会低次元系光機能材料研究会 第2回サマーセミナー in 松山道後

主催：日本化学会研究会「低次元系光機能材料研究会」

共催：日本粘土学会 粘土鉱物を利用した光機能系研究グループ

協賛：日本化学会

会期：2013年9月9日（月）13:30—10日（火）12:00（受付：9月9日（金）12:45—）

会場：松山道後 にぎたつ会館 松山市道後姫塚118-2 <http://www.islands.ne.jp/nigitatsu/> 〔交通〕松山空港から約30分（タクシー）、道後温泉駅から徒歩5分

一次元や二次元などの低次元無機化合物は、特異な機能を発現する複合材料創製のための基盤材料として注目を集めています。日本化学会「低次元系光機能材料研究会」では、これらの低次元無機化合物が創るナノ空間を利用した基礎から応用に関する研究を展開しており、今回、この分野に関して様々な視点から研究を進められている7名の先生方をお招きし、個々のテーマに関連する研究背景、その研究を始めたきっかけ、研究手法の詳細、期待されるアウトプット、苦労されたこと、さらには研究の哲学などについて、アットホームな雰囲気の中で一歩踏み込んだ議論を行える場として1泊2日のセミナーを企画いたしましたのでご案内申し上げます。

第1日目

- | | | |
|------------------------------------|------|---------------|
| 1. 開会の辞 | 川俣 純 | (13:30—13:35) |
| 2. 招待講演 分子結晶中の低次元電子系内の不対電子を光で操る話 | 内藤俊雄 | (13:35—14:20) |
| 3. 招待講演 層状化合物中への分子適合性空間の創生 | 松尾吉晃 | (14:20—14:50) |
| 4. 招待講演 シルセスキオキサン〜古くて新しいシロキサン結合材料〜 | 金子芳郎 | (15:10—15:40) |
| 5. 招待講演 粘土鉱物を利用した分子認識（仮） | 岡田友彦 | (15:40—16:10) |
| 6. 懇親会 | | (18:00—19:30) |
| 7. ポスター発表 | | (19:30—21:00) |

第2日目

- | | | |
|---|-------|---------------|
| 8. 招待講演 機能性材料の理論設計に向けたModern DFTの精度評価と応用例：錯体のキラリティ、りん光特性の評価を中心に | 森 寛敏 | (9:30—10:15) |
| 9. 招待講演 高感度分子検知を目指した無機層状化合物／色素複合体の創製 | 笹井 亮 | (10:30—11:00) |
| 10. 招待講演 無機複合ナノ薄膜の製膜と光機能 | 宇佐美久尚 | (11:00—11:30) |
| 11. 表彰式 | | (11:40—11:55) |
| 12. 閉会の辞 | 中戸晃之 | (11:55—12:00) |

参加登録費（懇親会費、宿泊費込）

一般 内訳

参加登録費	8,000円
一泊朝食付き宿泊費	6,000円
懇親会費（含夕食費）	6,000円
合計	20,000円

学生 内訳

参加登録費	3,000円
一泊朝食付き宿泊費	6,000円
懇親会費（含夕食費）	1,000円
合計	10,000円

申込先/問合先：愛媛大学理学部化学科・佐藤久子 E-mail: sato.hisako.my@ehime-u.ac.jp

・日本化学会低次元系光機能材料研究会 第2回総会

日時：2013年9月10日 13:00より

会場：愛媛大学周辺（詳細は下記問合先までお訊ねください）

日本化学会低次元系光機能材料研究会第2回サマーセミナー終了後、本年度の研究会総会を開催します。会員はどなたでも参加できます。

問合先：九州工業大学工学部応用化学科・中戸晃之 E-mail: nakato@che.kyutech.ac.jp

【協賛・その他行事】**・西日本ナノシート研究会 第2回ワークショップ**

主催：西日本ナノシート研究会

会期：2013年8月25日（日）14時—26日（月）13時

会場：湯布院FITセミナーハウス 大分県由布市湯布院町川北894-78 電話：0977-75-8383

<http://www.fit.ac.jp/shisetsu/kyoiku/kagai/index> 〔交通〕JR久大本線由布院駅から約10分（タクシー）

本研究会は、無機ナノシート材料やメソポーラス材料をはじめとするナノ構造物質や、関連する高分子材料、液晶材料、薄膜材料の合成、構造、機能、応用をテーマとした研究会です。本ワークショップでは、関連分野で先進的な研究を展開する講師による講演と、一般講演・ポスター発表を通じて、議論と交流を深めていきたいと考えております。

プログラム（予定） 発表申し込み状況によって変更される場合もあります。

第1日目

13:00 開会の挨拶

13:10 招待講演：Regis Guegan (University of Orleans)

13:50 一般講演：未定

14:10 休憩

14:25 招待講演：鈴木 康孝（山口大学）

15:05 一般講演：山本 伸也（福岡工大院）

15:25 休憩

15:40 ポスターセッション

18:40 夕食・懇親会

第2日目

10:00 招待講演：南野 佳宏（九州工業大学）

10:40 一般講演：未定

11:00 休憩

11:15 招待講演：大背戸 豊（九州大学、日産化学）

11:55 閉会あいさつ・解散

参加登録申込締切：6月28日（土）

予稿原稿締切：8月19日（金）発表者はA4（1ページ）の予稿原稿（形式自由）を下記E-mail宛にご提出下さい。

予稿集は事前にPDFとして配布しますが、印刷物は配布しません。

発表形式：口頭発表（招待講演40～60分、一般講演10～20分）およびポスター発表。優秀な発表を行った学生は表彰します。

発表申込方法：ポスターまたは一般講演での発表をご希望の場合、参加登録E-mail送信時に発表題目をご記入下さい。

参加登録費：一般12,000円、学生5,000円

参加登録予約申込方法：参加者の氏名、所属（学生は研究室名も）、電話番号、E-mailアドレス、ポスター発表希望の場合は発表題目、懇親会への参加予定を明記の上、下記E-mailアドレス宛にお申し込み下さい。同一研究室から複数申し込みの場合は、1つのE-mailにまとめて頂けると助かります。

申込先/問合先：811-0295 福岡県福岡市東区和白東3-30-1 福岡工業大学工学部生命環境科学科・宮元展義 電話(092)606-3977 E-mail: miyamoto@fit.ac.jp

■編集後記■

低次元複合系光機能研究会のニュースレターNo. 3を、発行目標の7月に間に合わせてお送りすることができました。巻頭言、レビュー、トピックそれぞれの御執筆者、No. 3の編集委員、事務局担当の皆様のご協力に深謝致します。

古代出雲の刀匠の技に思いをはせながら、異分野の技術が融合して新しい科学技術が発展する経緯は現代にも通ずるものと感じました。本研究会にご参加いただいている皆様の学術的なバックグラウンドは様々ですが、この研究会での交流が、新しい研究の芽を見つけ、それが発展して新しい領域を切り開く契機になったと、10年後に振り返っていただければ成功です。昨今は直近の応用技術が拙速に求められているようにも見受けられますが、基礎研究との調和と邂逅から本質的なひらめきやイノベーションが生まれると思います。ニュースレターのレビューやトピックの記事が、その機会の一つになると期待しております。今後とも、会員各位のご理解とご協力をお願い申し上げます。

低次元複合系光機能材料研究会
ニュースレターNo. 3, 編集委員
信州大学 宇佐美久尚
首都大学東京 高木慎介
鹿児島大学 金子一郎
信州大学 岡田友彦