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

（2014年3月）

1．巻頭言

「迂回路」

キヤノン株式会社　宮田　浩克

3．レビュー

「金属錯体-メソポーラス有機シリカ複合体による人工光合成の構築」

東京工業大学　竹田 浩之·石谷 治

11．トピック

「シリカ系球状微粒子のハイブリッド材料」

信州大学　岡田 友彦

14．会告

16．編集後記

迂回路

キヤノン株式会社技術フロンティア研究センター、宮田浩克

昨年の3月に、会社から勤続25年のご褒美の休暇をもらって、長い間の憧れであったアリゾナを家族で旅した。ラスベガスで車を借り、最初の宿泊地のセドナまで250マイル以上のドライブ。成田について、翌日大阪まで車で行くようなものである。オプションで付けてもらったカーナビは、日本語で案内してくれる、心強い旅のツールだ。パワースポットとして最近日本でも有名になったセドナは、確かにそこにいるだけで地球のパワーをもらえるような気がする。翌日は、セドナから200マイルほど北にあるペイジという町を目指した。この町には、洪水の浸食が造り出した幻想的な洞窟アンテロープキャニオンがあり、私の中ではこの旅のクライマックスであった。ペイジまでの道は、砂漠の中を延びる一直線のハイウェイ。何もない、本当に何もない中をひたすら走っていく。ペイジまで、あと20マイルというところまで来たところで、突然、ハイウェイに通行止めの表示が出て、左に迂回せよという矢印が示された。その矢印に示された道をちょっと走れば、元の道に戻れるということを露ほども疑わず、示された一本道を走って行った。私たち以上に事情を呑み込めていない頼みのカーナビは、しきりにUターンを指示してきて鬱陶しい。しばらく走り、沈みゆく太陽の方向から、明らかにペイジとは違う方向に向かっていると、不安になった私たちは、1軒ポツンとあった小さなモーテル兼軽食屋に入り、道を尋ねた。親切で気さくな店の女性は、1枚の簡単な地図が描かれた案内書をくれ、ペイジへの道（図1赤色のルート）は、先月の大雨で崩落し、通行不能であること、途中に迂回の表示があったはずであることを教えてくれた。そういえば電光表示が出ていたなあと思い当ったが、対面通行のハイウェイを緊張気味に、カーナビを信じ切って走っていた私に、粗い電光表示板に書かれたDETOURの文字を読んで、その意味を理解できるはずもなかった。モーテルの女性に、ペイジまでの道を尋ねて驚いた。一つは、走ってきた道を50マイルくらい戻り、そこから東に分岐する道でペイジまで行くルート（図1緑色のルート）、もう一つは、迂回の標識から走ってきたモーテルの前の道をずっと西に走ってユタ州に入り、カナーブという町で東に分岐する道でペイジに至るルート（図1青色のルート）で、どちらをとっても200マイル以上の行程である。日本では考えられないスケールの迂回路である。東京から横浜に行く道が通行できないので、甲府に行って南下し静岡に入って東海道を戻るというようなものである。モーテルの女性は、今からペイジに行くのはあきらめたほうがいいんじゃないの…というニュアンスを漂わせる。しかし、どうしてもアンテロープキャニオンを諦められない私たちは、意を決して、ユタ経由ルートを選択することにした。女性にお礼を言って、ダイエットコーラを4本買い、暗くなり始めた迂回路のロングドライブのスタートを切った。この期に及んでも「戻れ、戻れ」を連呼するカーナビは、表示する地図も狭い領域のみで、全く役に立たない。モーテルでもらった案内書のポンチ絵のような広域地図が唯一の頼り。真っ暗な山道を抜け、相変わらず何もない中をひた走る。不安ではあった。しかし、目的地まで行くと決め、そこに至るルートを決めた後は、迂回路は結構楽しいドライブルートに変わった。遠くにカナーブの手前の町フリトーニアの灯りが見えた時には家族全員で歓声を上げ、州境を超えた時には「イェーイ！ユタ！」と叫んだ。カナーブの町のガスステーションで給油をして食べ物を買い、一安心。ここまで来て、やっとカーナビも、迂回路の正しい方向へと私たちをナビゲートし始めた。それでもまだ迂回路を半分走ったに過ぎな

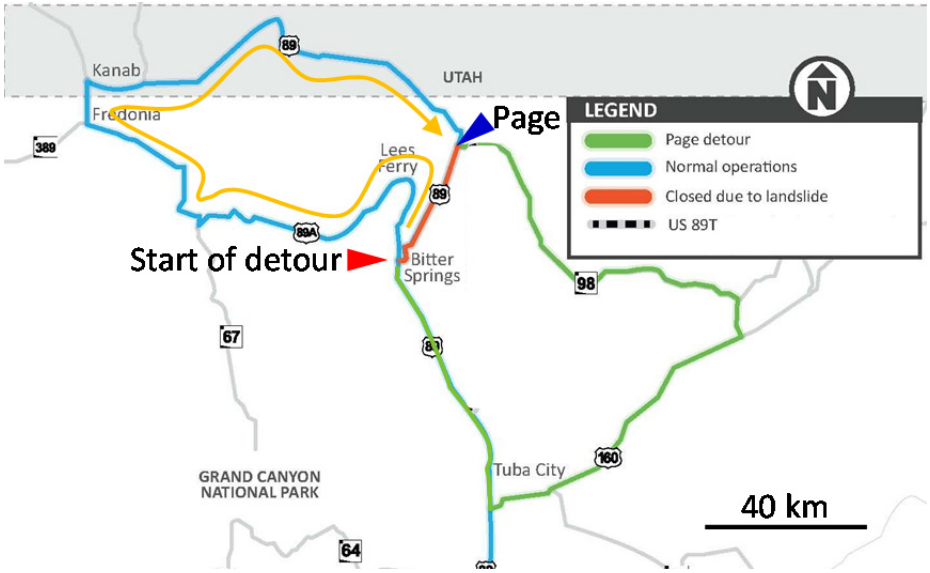


図1．ペイジに至る迂回路。崩落で通行できない赤色のルートを迂回するために、我々はユタ州を通る青色のルートを黄色の矢印のように回った。

い。トータル4時間以上の迂回路を走り終えてペイジに到着したのは22時を過ぎていた。さすがに疲れたが、心からほっとした。翌日のアンテロープキャニオンは、それは、それは素晴らしい、幻想的な空間で、光と影が織りなす光景は、私が今までに見た中で最も美しいもののひとつに数えられるものであった（図2）。実はペイジに着いてからもう一波乱あって危うく目的のアンテロープキャニオンを逃すところだったとか、帰りのラスベガスのホテル「ルクソール」で大怪我をしたとか、とにかく波乱万丈の旅行であったが、一番の思い出として残るのは、この暮れゆく迂回路に入った時の、何とも言い難い不安な気持である。

ある目的に向かって順調に進んでいるときでも、予期せぬ障害は突然に襲ってくるものである。わずかな兆候があったとしても、気付かないことが多い。順調にいっている時に頼みにしていたものは、一度障害が起こるとまるで使い物にならなくなる。今までやってきたやり方が通用しなくなる。障害に突き当たり、人は悩み苦しむ。その中で最も辛いのは、その障害があっても目的を遂行すると腹を決めるまでの過程、そして正面突破ができないと分かった時に自分が信じることのできる迂回路を見つけるまでの過程ではないだろうか。目的を達成する意志があり、そこに向かう道が一度見つけ出せれば、迂回路であっても、進むことには喜びが生まれる。例えその迂回路が果てしなく長くても。迂回路を進む中では、拠り所とする新しいものが見つかるかもしれないし、予期していなかった新しい発見が得られるかもしれない。これからも、壁に突き当たって挫け、不安な気持ちになることが数多くあると思うが、そういう時には、あのアリゾナの大迂回路のことを思い出すのかもしれない。一生の間に、もう一度、あの美しいペイジを訪れてみたい。しかし、その時は、迂回路を通らずに行けるといい。

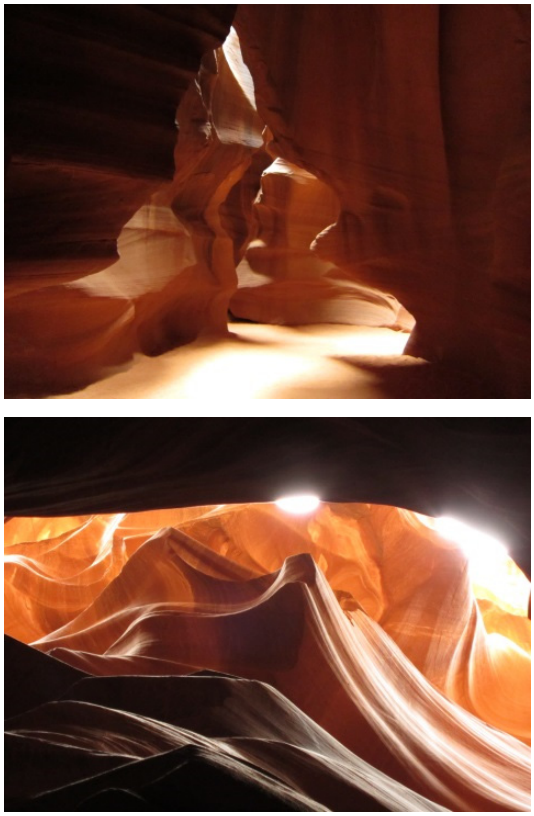


図2．アンテロープキャニオン

著者紹介

宮田浩克（みやたひろかつ）

キヤノン株式会社技術フロンティア研究センター

メソ構造材料研究室研究室長

現在の研究分野/テーマ：メソ構造材料薄膜の光学素子応用

■レビュー■

金属錯体-メソポーラス有機シリカ複合体による人工光合成の構築

東京工業大学　大学院理工学研究科　化学専攻
竹田　浩之·石谷　治

１．はじめに

$Ru(II)(bpy)_3^{2+}$ (bpy = 2,2'-ビピリジン)錯体に代表される発光性遷移金属錯体は、室温溶液中においてその光励起状態が長寿命で、かつ優れた酸化還元反応を誘起できることから、発光性色素やレドックス光増感剤といった光機能性分子として有用である。中でも、d_6 電子配置を有する Ru(II)および Re(I), Ir(III), Os(II)ジイミン錯体は、紫外から可視までの幅広い波長領域に吸収を有し、長寿命励起状態から強い発光を示すため、よく研究されている。これらは、最も低エネルギー領域に、中心金属の d 軌道からジイミン配位子上π^*軌道への電荷移動に伴う ^{1}MLCT (Metal-to-Ligand Charge Transfer)吸収帯や ^{3}MLCT 吸収帯を有し、多くの場合最低励起状態である ^{3}MLCT 状態がほぼ定量的に生成する(図１)。これら金属錯体の励起状態は強い酸化力と還元力を合わせ持つ。従って、適切な電子受容体と共存させれば強力な還元剤として、一方、電子供与体と共存させれば強力な酸化剤として作用する。こうした光励起に伴う電子の授受、すなわちレドックス光増感反応により種々の光反応を引き起こすことが可能である。

近年、人工光合成の研究は、クリーンな光エネルギーの有効利用の観点から注目を集めており、自然界における光合成反応を模した様々な研究が行われている。それらの研究においても、上述の発光性金属錯体は活用されている。光合成における重要な機能性要素には、光捕集とその後に続く電荷分離、PS II での水の４電子酸化による酸素の生成、PS I における補酵素 $NADP^+$の還元(NADPH の生成)、そしてカルビンサイクルにおける CO_2 の還元固定化がある(図２ａ)。光捕集は、太陽光が地表に降り注ぐ際の光密度が低いため、これを効率的に濃縮するという重要な機能である。例えば、紅色光合成細菌では、天然の光合成においては、LH1 および LH2 と呼ばれるクロロフィルが環状に配列した光捕集系がこれを行っている。LH2 中のクロロフィルが吸収した光エネルギーは、１つの環内のみならず、集積した多くの環の間を伝播し、最終的には反応中心近傍に存在するクロロフィル集合体 LH1 へと集光される。反応中心では、この光エネルギーを用いて電荷分離状態が発現し、後続の酸化還元反応(水の酸化や $NADP^+$の還元)を誘起する。光捕集機能は、高面積の受光部位において捕捉された光エネルギーを特定の場所(反応中心)に集めることで、結果的には光エネルギーの濃縮を行っていることになる(図２ｂ)。この際、受光部位として働く LH2 は光アンテナとも呼ばれる。光エネルギーの伝播は、励起エネルギー移動が主な機構であり、こうした光励起

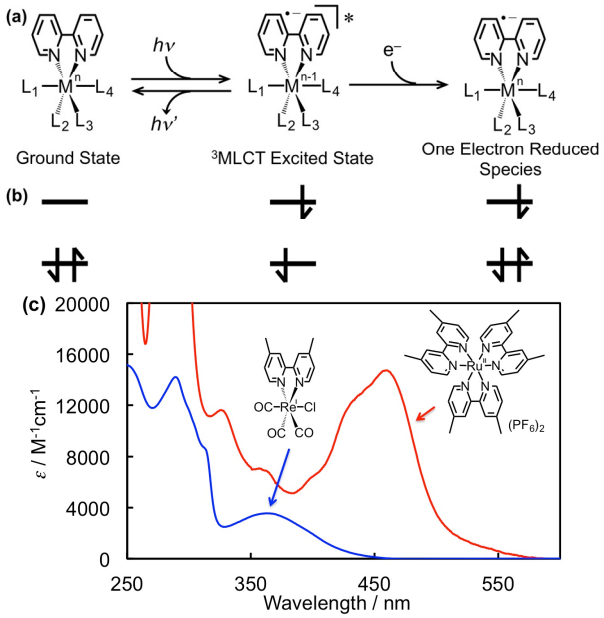


図１　金属錯体のMLCT吸収による励起状態形成(a)、および各状態における軌道エネルギーの概念図(b)、金属錯体のCH_3CN中における吸収スペクトル(c).

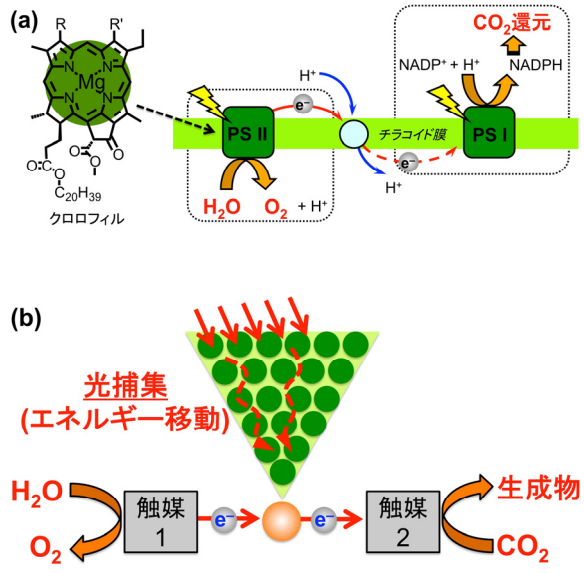


図２　天然の光合成反応の模式図(a)、および光捕集機能を活かした酸化還元反応の例(b).

状態における光エネルギー移動およびその後に起こる酸化還元反応は、受光分子励起状態の単分子的失活との競争的な過程である。

近年、分子集積体を用いた種々の人工的な光捕集系が報告されている。ポルフィリンオリゴマー[1]およびデンドリマー[2]、金属錯体ポリマー[3]、MOF (Metal-Organic-Framework)[4]、クレイシート[5]もしくはゼオライト[6]を担体とした色素集合体などがその代表例であり、受光もしくは発光素子として金属錯体が用いられることが多い。これらの系は、受光分子と、エネルギーを集める反応中心間の距離を制御しやすいという利点を有する。こうした特徴は、天然の光合成の光捕集系における、たんぱく質やチラコイド膜により巧妙に制御された分子の配置による機能性の再現には不可欠な要素であり、１つの分子では発現できない高度な機能を付与することが可能になる。先に述べた電子移動やエネルギー移動は、これらに関わる各分子の距離に効率が大きく依存する。

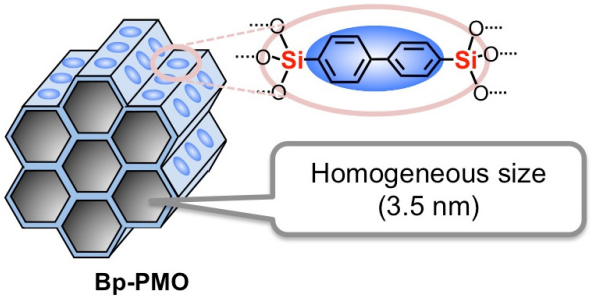


図３　PMOの一例：ビフェニリレン架橋メソポーラス有機シリカ.

こうした分子集合性の固体材料の１つとして、メソポーラス有機シリカ(Periodic Mesoporous Organosilica: PMO)[7]が注目されている(図３)。PMO およびその光捕集機能については、以前本誌においても取り上げられているので、その詳細についてはそれを参照してほしい[8]。その利点を要約すると、(1)細孔壁が有機シラン前駆体の縮合体であるため、多数の有機分子集合体で形成されている、また、(2)界面活性剤のミセルを鋳型として合成されるため、ミセルサイズやミセル形状に依存した均一細孔径(1.5 – 30 nm)および規則的細孔配列を有する。一部の PMO では、さらに細孔壁有機基の規則的配列を伴った、細孔および細孔壁内両方で結晶性を有するものも合成されている。その細孔径は、機能性分子を内包するのに十分な大きさであるというのが、他の多くの分子集合性固体材料とは異なる点である。すなわち PMO とは、細孔壁に分子機能性を導入可能で、かつその空孔に種々の機能性分子を内包可能な多孔性材料であると言える。また、筒状の一次元細孔ナノ空間に、さまざまな機能性分子を取り込み、細孔壁有機基と細孔内機能性分子との間での相互作用を利用した複合機能の発現が期待できる。本稿では、金属錯体、特に Re(I)ジイミン錯体と、光捕集アンテナとして作用するメソポーラス有機シリカとを組み合せることにより、多用な光機能性を有する複合体を構築し、人工光合成系の構築を目指した我々の研究を紹介する。

２．レニウム(I)錯体の発光特性とCO_2還元光触媒特性

レニウム(I)ジイミン錯体が室温溶液中において発光を示すことは古くから知られていた[9]。ジイミン配位子への置換基導入や種々の単座配位子導入により、この励起状態の特性を制御できるため、レニウム(I)ジイミン錯体の光物性は現在でも多くの関心を集めている。図１ｃに示したように、その吸収帯は450 nm以下に存在し、溶液は黄色を呈す。十分に脱気した条件では、有機溶媒中室温において500 – 600 nm付近に発光を示し、その励起寿命は数十ナノ秒から数百ナノ秒に達する。従って、レニウム(I)ジイミン錯体をレドックス光増感剤とした光反応系の構築が可能である。さらに興味深いのはレニウム(I)ジイミン錯体による光触媒的CO_2還元反応である[10]。トリエタノールアミン(TEOA)といった還元剤共存下では、レニウム錯体の光励起状態は迅速に還元的消光を受け($k_q \sim 10^8$ $M^{-1}s^{-1}$)[11]、レニウム(I)錯体一電子還元種を生成する。この一電子還元種は、主にジイミン配位子上に電子が局在化した電子配置をとる。この電子がレニウム中心へと一部流れ込むことにより、暗中において単座配位子の脱離が進行する[12]。こうして反応活性点を生成したレニウム(I)ジイミン錯体は、CO_2を取り込むことでCO_2還元反応を進行し[13]、COを選択的かつ高効率に生成する (図４)。この際、CO_2からCOへの還元には二電子が必要である。この電子源には、もう１分子の一電子還元種が構造変化をせずに電子供与をしていると考えられている。このように、配位子

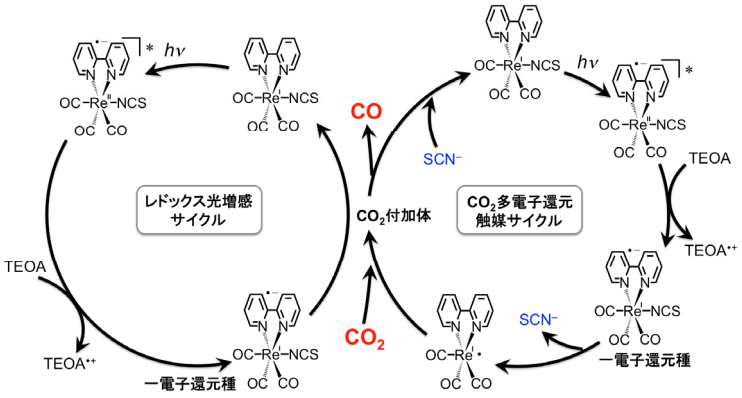


図４　単核レニウム錯体によるCO_2還元光触媒反応.

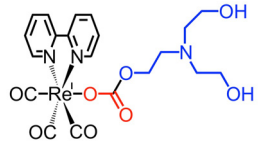


図５　レニウム錯体CO_2付加体.

脱離によりCO_2の取り込みを行う「CO_2多電子還元触媒」としての役割と、一電子還元種による電子供与という「レドックス光増感剤」との役割を両立することにより、レニウム(I)ジイミン錯体はCO_2還元光触媒として機能する。最近、還元剤であるTEOA共存下において、配位置換活性な溶媒分子を有する*fac*-[Re(diimine)$(CO)_3$(MeCN)]$^+$が、*fac*-[Re(diimine)$(CO)_3$(TEOA)]$^+$錯体を経て、基底状態においてCO_2を分子内に取り込む機構が提唱された(図５)[14]。レドックス光増感剤として強発光性(Φ_{em} = 0.1 ~ 0.2; τ_{em} = 400 ns ~ 1 μs)の*fac*-[Re(diimine)$(CO)_3$(P)]$^+$ (P = P(OEt)$_3$など)を用い、配位子置換活性な*fac*-[Re(diimine)$(CO)_3$(MeCN)]$^+$をCO_2多電子還元触媒として混合した系での量子収率は、単一のレニウム錯体を用いた場合の最高値(38%)[15]を大きく上回る59%へと向上し[16]、レドックス光増感剤をリング状レニウム(I)多核錯体とした場合にはさらに82%にまで向上した[17]。

３．直鎖状レニウム(I)多核錯体の光エネルギー捕集特性

レニウム(I)ジイミン錯体の特筆すべきもう１つの特徴として、二座リン配位子を介した直鎖状多核錯体の構築が可能であることが挙げられる。単座配位子としてリン配位子を有する*fac*-[Re(diimine)$(CO)_3$(P)]$^+$ (**1**)に光照射すると、配位子交換反応が進行する[18]。この光配位子交換反応では、リン配位子のトランス位に存在するCO配位子が選択的に置換される。この光反応を利用してリン配位子のトランス位を溶媒分子へと置換した後、適当なリン共存下において加熱することで*cis*, *trans*-[Re(diimine)$(CO)_2$(P)$_2$]$^+$型のレニウム錯体(**2**)を高収率で得ることが可能である(図６ａ)。この際、リン配位子として二座リン配位子を単座配位させたり、二座リン配位子で架橋された二核錯体に対して同様の配位子交換反応を行えば(図６ｂ)、これらをビルディングブロックとすることで直鎖状レニウム(I)多核錯体[19]が合成できる。得られたレニウム(I)多核錯体は、サイズ排除クロマトグラフィー(SEC)により核数に応じた単離が可能なため、望みの核数をもつレニウム

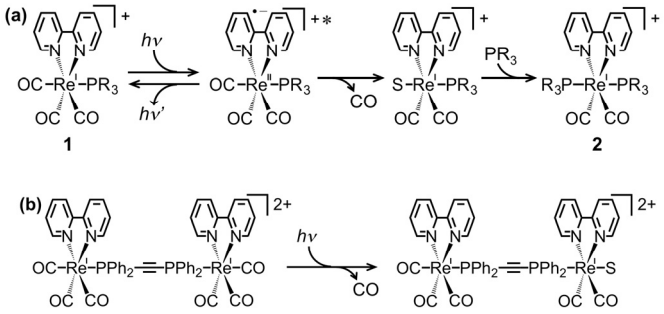


図６　リン配位子を有するレニウム錯体の光配位子交換反応.

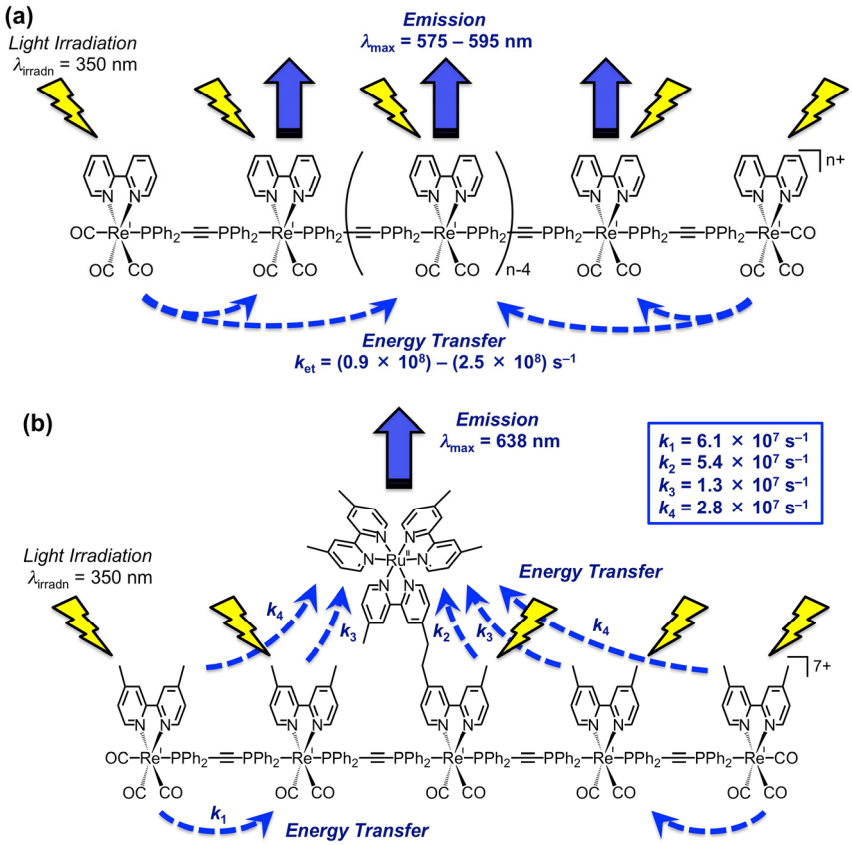


図７　直鎖状レニウム多核錯体(a)および**Ru-Re5**(b)による光捕集と分子内励起エネルギー移動.

(I)多核錯体が合成・単離される[20]。こうした方法により、核数が 2 から 20 までの直鎖状レニウム(I)多核錯体が得られている。単離に用いる SEC カラム充填剤には、グリセロプロピル基の修飾により表面親水化されたシリカゲルが用いられ、その 100 Å の細孔による分子ふるい効果により分子サイズに応じた溶出時間を与える。このように、直鎖状レニウム(I)多核錯体の合成面においても多孔性材料の役割は大きい。

得られた直鎖状レニウム(I)多核錯体では、分子内において効率的($k_{et} \sim 10^8$ s^{-1})な励起エネルギー移動が進行する(図７ａ)。この現象は、この多核錯体が、異なる２種類のレニウム錯体ユニットから構成されていることに由来する。すなわち、末端ユニットのレニウム(I)トリカルボニル錯体 *fac*-[Re(diimine)$(CO)_3$(P)]$^+$型構造と、内部ユニットのレニウム(I)ビスカルボニル *cis*, *trans*-[Re(diimine)$(CO)_2(P)_2]^+$型構造である。最低励起状態である ^{3}MLCT のエネルギーは、前者に比べ後者が低いので、末端レニウム錯体ユニットが励起された場合、内部レニウム錯体ユニットへとエネルギーが効率良く移動し、主に内部レニウム錯体ユニットが発光する。この発光は、内部レニウムユニットにおけるビピリジン配位子と架橋リン配位子上フェニル基とのπ–π相互作用の有無[21]に依存する。すなわち、相互作用が発現しない場合 595 nm (τ_{em} = 120 ns)に発光極大を示すのに対し、相互作用が発現する場合には 575 nm (τ_{em} > 500 ns)の発光極大であった。このように、得られた直鎖状レニウム多核錯体は、そのマクロな構造に依存する局所的な配位子間相互作用によってもその発光特性が変化する興味深い特性を有している。

さらに、上述の光配位子交換反応を利用すれば、内部レニウム錯体ユニットのジイミン配位子に、アルキル鎖を介して $Ru(bpy)_3^{2+}$型錯体を連結した多核錯体(**Ru-Re5**)を得ることも可能である(図７ｂ)[22]。この錯体の末端および内部レニウム錯体ユニットを光励起すると、最も励起エネルギーの低い Ru 錯体ユニットへと効率良くエネルギーが移動する。すなわち、５つのレニウム錯体ユニットによって吸収された光エネルギーが単一分子内での光エネルギー移動により Ru 錯体ユニットへと光集約され、Ru 錯体部からの発光(λ_{max} = 638 nm, $\tau_{em} \sim 900$ ns)が主に観測される。このプロセスで、光吸収により生成したレニウム錯体部の 89%が Ru 錯体部へと励起エネルギーを移動することができる。

４．多段階光捕集系: メソポーラス有機シリカと直鎖状レニウム(I)多核錯体の複合化

図３に示したビフェニリレン架橋メソポーラス有機シリカ(**Bp-PMO**)は、細孔壁ビフェニリレン(Bp)基の光励起により、$\lambda_{max} \sim 380$ nmに強い発光を示す。稲垣ら[23]は、この**Bp-PMO**細孔内にクマリン誘導体分子を微量導入することにより、Bp基の発光が完全に消光され、細孔内クマリン分子から強い発光を示すことを報告した。この現象は、Bp基励起状態の細孔内クマリン誘導体分子へのFörster型エネルギー移動で説明されている。

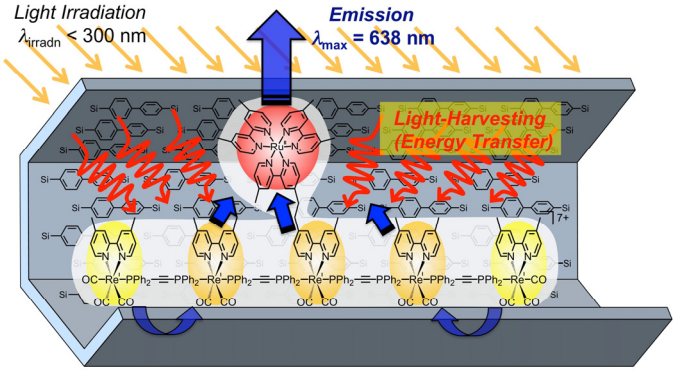


図８　**Ru-Re5 / Bp-PMO**複合体の光捕集.

クマリン誘導体の代わりに、**Ru-Re5**を、**Bp-PMO**細孔内(細孔径3.5 nm)へと導入した複合体(**Ru-Re5 / Bp-PMO**)の光捕集機能を検討した(図８)[24]。複合体は、**Ru-Re5**を溶解させたアセトニトリル溶液中、疎水鎖の短い(C_{12})ノニオン性界面活性剤Brij30共存下において**Bp-PMO**粉末を分散させ、一晩撹拌することで得られた。このとき、界面活性剤非共存下では**Ru-Re5**の吸着は見られなかったことから、Brij30を介した**Bp-PMO**と**Ru-Re5**との相互作用が細孔内において発現していると考えられる。

得られた複合体中**Ru-Re5**の導入量は最大で0.09 mmol/gであり、これはBp分子と**Ru-Re5**の分子数比が42:1であることに相当する。この場合、Bp基が吸収帯を有する266 nmの光照射では、そのほとんどが**Bp-PMO**により吸収されることになる。例えば、これらの構成要素がすべて均一に混合されていると仮定した場合、Bp基および**Ru-Re5**のそれぞれのユニット数の比と、アセトニトリル中におけるモル吸光係数($(EtO)_3$Si-Bp-Si$(EtO)_3$: $\varepsilon_{266\,nm} = 2.66 \times 10^4$ $M^{-1}cm^{-1}$, **Ru-Re5**: $\varepsilon_{266\,nm} = 1.24 \times 10^5$ $M^{-1}cm^{-1}$)から、266 nmの光はその89%がBp基により吸収されることになる。

一方、**Ru-Re5 / Bp-PMO**粉末の発光スペクトルは、266 nmの光を用い、主にBp基を励起しているにも関わらず、Ru錯体ユニットからの発光が支配的となる(図９ａ)。これは、Bp基励起状態から、細孔内**Ru-Re5**中のRu錯体ユニットへと効率的なエネルギー集約が進行したことを示している。すなわち、まず始めにBp基の光励起状態からRe5ユニットへとエネルギー移動が進行し、引き続き**Ru-Re5**分子内において、先に述べたRe5ユニットからRu錯体へのエネルギー移動が進行する。このように、**Ru-Re5 / Bp-PMO**複合体では、**Bp-PMO** → 直鎖Re多核ユニット(末端および中心部) → Ru錯体ユニットという二段階のエネルギー移動によりRu錯体励起状態が生成し、最終的にRu錯体からの発光が得られる。

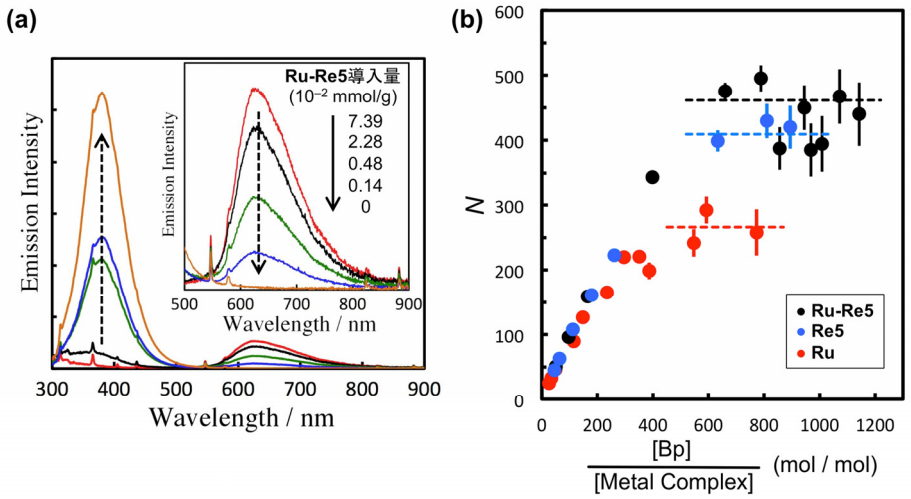


図９　**Ru-Re5 / Bp-PMO**複合体粉末のCH_3CN分散液中(室温、Ar雰囲気下、266 nm励起)における発光スペクトル(a)、および[Bp] / [Metal Complex]比に対する消光Bp基数*N*の関係(b)[24]. Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry.

この際、最終的に１つのRu錯体に移動した光エネルギーは、Bp基と**Ru-Re5**の数の比で決定される。すなわち、**Ru-Re5**導入量が最大の場合、Bp基からの発光は完全に消光され、42個のBp基により吸収された光エネルギーが１個のRu錯体へと集約される。**Ru-Re5**の導入量を減少させれば、Bp基の相対的な存在量は増加することになるが、同時にRu錯体へのエネルギー集約は100%ではなくなり、Bp基からの発光も見られるようになる(図９ａ)。この現象を、分子拡散のない固体上でのPerrin型消光モデルから考察すると、**Ru-Re5**分子周辺の一定距離(quenching sphere)にあるBp基の励起状態は必ず**Ru-Re5**へとエネルギー移動するが、それ以上離れた距離から励起エネルギー移動は起こらないと解釈できる。従って、**Ru-Re5**の導入量が少ない場合、**Ru-Re5**周りのBp基は光吸収後に**Ru-Re5**へとエネルギー移動を進行できるが、固定された**Ru-Re5**分子間の距離が長くなることで”すきま”部分に存在するBp基はエネルギーを移動することができなくなり、Bp基自身からの発光も観測されるようになる。すなわち、**Ru-Re5**導入量を変えたときのBp基励起状態の消光過程を解析すれば、１つの**Ru-Re5**へと励起エネルギー集約できるBp基の最大数を見積もることができる。**Ru-Re5**に対する相対的なBp基存在量 [Bp] / [**Ru-Re5**]に、Bp基励起状態の消光効率ηを掛けた値*N*を、**Ru-Re5**によるquenching sphere内のBp基の数とし、Bp基存在比[Bp] / [**Ru-Re5**]に対してプロットすると、**Ru-Re5**の導入量が少ない領域では一定値となった(図９ｂ)。このときの*N*値から、**Bp-PMO**細孔内**Ru-Re5**の導入により、約440個のBp基から１分子の**Ru-Re5**へと光エネルギーの集約が可能であることがわかった。同様の方法で、結合されていないRe５核錯体(**Re5**)と$Ru(dmb)_3^{2+}$ (**Ru**; dmb = 4,4’-dimethyl-2,2’-bipyridine)を同時に**Bp-PMO**に導入した場合では、主に**Re5**からの発光が観測されたことから**Re5**と**Ru**を化学結合させたことの重要性が明らかになった。

５．光捕集CO_2還元系: メソポーラス有機シリカとレニウム(I)錯体光触媒の複合化

図１０ａに示す*fac*-$[Re(diimine)(CO)_3(PPh_3)]^+$ / **Bp-PMO**複合体(**Re / Bp-PMO**)を用い、PMOの光捕集機能を利用したCO_2還元光触媒反応を行った[25]。**Re / Bp-PMO**は、予めSiアンカーを有するビピリジンが細孔壁に固定化されたPMOを合成し、ここにRe錯体を反応させることで得た。これにより、細孔内への多量のRe錯体導入(0.29 mmol/g)と、PMOの高細孔表面積(520 m^2/g)および細孔容量(0.21 cm^3/g)とを両立することができた。こうしたPMOの細孔特性は、有機溶媒中において還元剤(TEOA)や反応基質であるCO_2の、細孔内反応中心(Re錯体)への拡散を確保する上で重要である。光触媒反応は、CH_3CN中に**Re / Bp-PMO**粉末を分散させ、TEOA共存下、閉鎖循環系により系内のCO_2を分散液に通気しながら280 nmの単色光を照射した。この光反応により、CO_2還元生成物であるCOの生成が確認された(図１０ｂ)。Re錯体を導入していない**Bp-PMO**を用いた場合にはCO生成が見られないこと、および$^{13}CO_2$を用いたトレーサー実験から、生成COの炭素源がCO_2であることが確認されている。この反応は、Bp基の光吸収と、Re錯体へのエネルギー移動を経て進行する。Re錯体導入量から見積もられるRe錯体の存在比は、Bp基に対して0.11倍である。これらが均一混合しているとした場合、280 nmの光はその99%がBp基により吸収される($(EtO)_3Si$-Bp-$Si(EtO)_3$: $\varepsilon_{280\,nm} = 1.52 \times 10^4\ M^{-1}cm^{-1}$, *fac*-$[Re(dmb)(CO)_3(PPh_3)]^+$: $\varepsilon_{280\,nm} = 1.40 \times 10^3\ M^{-1}cm^{-1}$ (アセトニトリル中の値))。しかし、**Re / Bp-PMO**を、Bp基が主に吸収する波長で励起しても、Bp基からの発光(λ_{max} = 380 nm)はほとんど観測されず、Re錯体からの発光(λ_{max} = ~ 550 nm)のみが観測された。すなわち、**Re / Bp-PMO**複合体中において、Bp励起状態が細孔内のRe錯体へとエネルギーを移動することで、多くのBp基により吸収された光エネルギーがRe錯体へと集約され

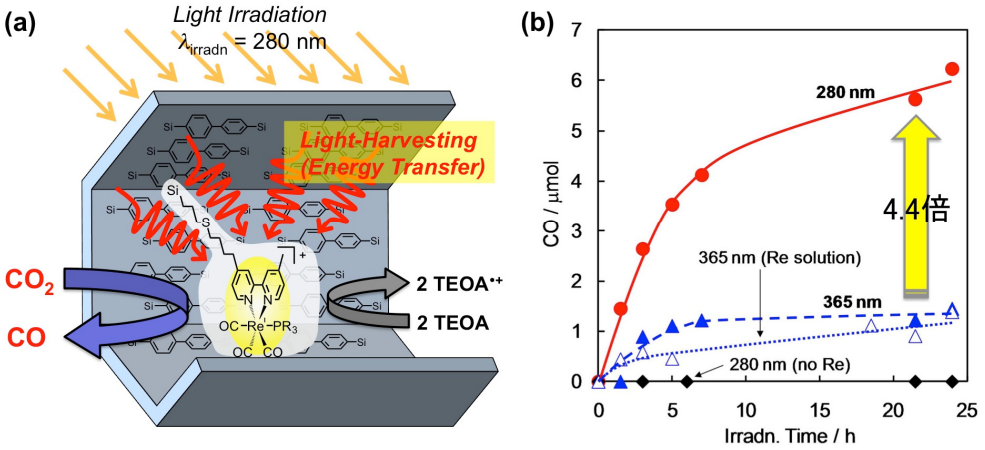


図１０　**Re / Bp-PMO**複合体によるCO_2還元光触媒反応機構(a)、および**Re / Bp-PMO**粉末もしくは*fac*-$[Re(dmb)(CO)_3(PPh_3)]^+$を含むCH_3CN – TEOA (5:1 v/v)への、CO_2雰囲気下単色光(光量 1.7×10^{-8} einstein/s)照射によるCO生成の径時変化(b).
Reprinted with permission from Ref. 25.　Copyright 2010 American Chemical Society.

たことになる。その結果生成したRe錯体の励起状態は、図４に示した機構により一電子還元種が形成、CO_2との反応を経てCOを生成する。

こうしたCO_2還元光触媒反応に対する**Bp-PMO**の光捕集効果は、**Re / Bp-PMO**中のRe錯体を、Bp基が吸収できない365 nmの単色光で直接励起した場合と比較することにより評価された。すなわち、同一光量に調整した365 nmの光を照射しても、CO生成は微量であった(図１０ｂ)。24時間光照射後のCO生成量を比較すると、**Bp-PMO**が主に励起される280 nmの光を用いた場合、365 nmの光によるRe錯体直接励起と比べ4.4倍のCOが生成した。モデル*fac*-$[Re(dmb)(CO)_3(PPh_3)]^+$を溶解させた均一溶液においても365 nmの光を照射しても少量のCOしか生成しなかった(図１０ｂ)。すなわち、この光触媒反応条件では、少量のRe錯体により吸収される365 nmの光子数は限られるため、照射した光の大部分は透過もしくは散乱により系外へと放出されているのに対し、**Re / Bp-PMO**の場合、Bp基の光捕集効果により、照射光をより効率的にRe錯体の励起に利用できたことで、Re錯体上でのCO_2還元反応効率を向上させていることがわかった。

６．最後に

本文冒頭で述べたように、これまで種々の人工的な光捕集系の構築が行われている。しかし人工光合成の達成には、捕集された光エネルギーをいかに外部に取り出すかが重要である。電子移動を駆動して電流を生み出せば電気エネルギーへと変換する太陽電池となり、一方、光触媒反応により有用な化学物質を作り出せば化学エネルギーへの変換となる。ゼオライトやメソポーラスシリカといった多孔性材料は、細孔空間を利用した反応場形成などの基礎的な研究材料として[26]、またその細孔構造の耐久性を利用した熱触媒といった実用的な材料としてよく用いられている。特に、メソポーラスシリカのもつナノサイズの均一細孔は、種々のゲスト分子導入が可能で、反応基質拡散の面でも優れているため、触媒反応を視野に入れた機能性創出に興味が持たれる。本稿で述べたように、こうしたナノサイズの細孔を形成する強固な骨格に光アンテナ機能を付与し、さらに細孔内には触媒特性を有する金属錯体を導入することで、最終的には光触媒反応を駆動する光捕集系が構築できる。ここで紹介した光捕集系では、そのほとんどが光アンテナとして紫外光しか吸収できないものであった。今後、PMOのさらなる有機基の多様化や、金属錯体レドックス光増感剤、多電子酸化還元触媒といった個々の反応要素の改良と、それらを組合せることによる相乗効果により、太陽光をより効率的に捕集し、高効率で光エネルギー変換反応を駆動する優れた人工光合成系が構築されることが期待される。

謝辞

本研究成果の多くは、(株)豊田中央研究所　稲垣伸二　博士が研究代表者を務めるCREST/JST (2006-2011年度)の中で、小池和英　博士　(産総研)、由井樹人　准教授　(現　新潟大学)、山本洋平　助教　(現　立命館大学)、上田裕太郎氏　(東京工業大学)を始めとする共同研究者の協力により得られたものである。また、谷孝夫　博士、大橋雅卓　博士、後藤康友　博士を始めとする豊田中研稲垣特別研究室の皆様には多大なるご協力をいただいた。ここに記して感謝する。

参考文献

1) (a) Y. Nakamura, L.-W. Hwang, N. Aratani, T. K. Ahn, D. M. Ko, A. Takagi, T. Kawai, T. Matsumoto, D. Kim, A. Osuka, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 236 (2005).
(b) Y. Kobuke, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2333 (2006).
(c) H. Tamiaki, M. Kunieda, *Handbook of Porphyrin Science*, **11**, 223 (2011).
2) F. Vögtle, M. Plevoets, M. Nieger, G. C. Azzellini, A. Credi, L. De Cola, V. De Marchis, M. Venturi, V. Balzani, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 6290 (1999).
3) M. Sykora, K. A. Maxwell, J. M. DeSimone, T. J. Meyer, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.,* **97**, 7687 (2000).
4) J.-L. Wang, C. Wang, W. Lin, *ACS Catal.*, 2630 (2012).
5) (a) 高木慎介、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、**2**(1)，2（2009）．
(b) Y. Ishida, T. Shimada, D. Masui, H. Tachibana, H. Inoue, S. Takagi, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 14280 (2011).
6) O. Bossart, L. De Cola, S. Welter, G. Calzaferri, *Chem.–Eur. J.*, **10**, 5771 (2004).
7) (a) N. Mizoshita, T. Tani, S. Inagaki, *Chem. Soc. Rev.*, **40**, 789 (2011).
(b) F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 3216 (2006).
8) 稲垣伸二、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、**1**(2)，2（2012）．
9) M. Wrighton, D. L. Morse, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 998 (1974).
10) J. Hawecker, J.-M. Lehn, R. Ziessel, *Helv. Chim. Acta*, **69**, 1990 (1986).
11) (a) C. Kutal, M. A. Weber, G. Ferraudi, D. Geiger, *Organometallics*, **4**, 2161 (1985).
(b) K. Kalyanasundaram, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **82**, 2401 (1986).
12) A. Klein, C. Vogler, W. Kaim, *Organometallics*, **15**, 236 (1996).
13) Y. Hayashi, S. Kita, B. S. Brunschwig, E. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 11976 (2003).
14) T. Morimoto, T. Nakajima, S. Sawa, R. Nakanishi, D. Imori, O. Ishitani, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 16825 (2013).
15) H. Hori, F. P. A. Johnson, K. Koike, O. Ishitani, T. Ibusuki, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, **96**, 171 (1996).
16) H. Takeda, K. Koike, H. Inoue, O. Ishitani, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 2023 (2008).
17) T. Morimoto, C. Nishiura, M. Tanaka, J. Rohacova, Y. Nakagawa, Y. Funada, K. Koike, Y. Yamamoto, S. Shishido, T. Kojima, T. Saeki, T. Ozeki, O. Ishitani, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 13266 (2013).
18) K. Koike, N. Okoshi, H. Hori, K. Takeuchi, O. Ishitani, H. Tsubaki, I. P. Clark, M. W. George, F. P. A. Johnson, J. J. Turner, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 11448 (2002).
19) Y. Yamamoto, S. Sawa, Y. Funada, T. Morimoto, M. Falkenström, H. Miyasaka, S. Shishido, T. Ozeki, K. Koike, O. Ishitani, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 14659 (2008).
20) H. Takeda, Y. Yamamoto, C. Nishiura, O. Ishitani, *Anal. Sci.*, **22**, 545 (2006).
21) H. Tsubaki, A. Sekine, Y. Ohashi, K. Koike, H. Takeda, O. Ishitani, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 15544 (2005).
22) Y. Yamamoto, Y. Tamaki, T. Yui, K. Koike, O. Ishitani, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 11743 (2010).
23) S. Inagaki, O. Ohtani, Y. Goto, K. Okamoto, M. Ikai, K. Yamanaka, T. Tani, T. Okada, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 4042 (2009).
24) Y. Yamamoto, H. Takeda, T. Yui, Y. Ueda, K. Koike, S. Inagaki, O. Ishitani, *Chem. Sci.*, **5**, 639 (2014).
25) H. Takeda, M. Ohashi, T. Tani, O. Ishitani, S. Inagaki, *Inorg. Chem.*, **49**, 4554 (2010).
26) 小川誠、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、**1**(1)，2（2012）．

著者紹介

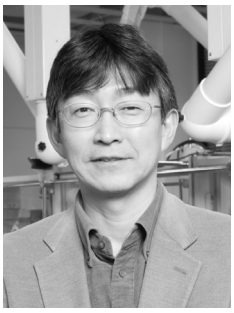
竹田浩之（たけだひろゆき）

東京工業大学 大学院理工学研究科 化学専攻　特任助教

略歴：2001年 埼玉大学工学部応用化学科卒業、2003年同大学院理工学研究科環境制御工学専攻修了、2006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CREST/JST博士研究員(㈱豊田中央研究所)、2007年 ㈱豊田中央研究所 客員研究員、2012年東京工業大学大学院理工学研究科化学専攻 産官学連携研究員、2012年8月より現職。

現在の研究分野/テーマ：元素戦略に基づく金属錯体CO_2還元光触媒反応、メソポーラス有機シリカおよび金属錯体の光機能・光触媒

石谷治（いしたにおさむ）



東京工業大学 大学院理工学研究科 化学専攻　教授

略歴：1987年 ハーン・マイトナー研究所(ドイツ) 博士研究員、1988年 公害資源研究所(現産業技術総合研究所) 研究員、1993年 ノースキャロライナ大学チャペルヒル校(米国) 客員研究員(科学技術庁長期在外研究)、1993年 資源環境技術総合研究所(現産業技術総合研究所) 主任研究官、1995年 埼玉大学大学院理工学研究科環境制御工学専攻 助教授、2002年 東京工業大学大学院理工学研究科化学専攻 助教授、2006年より現職。2012年–2013年 ALCA/JST研究代表、2013年よりCREST/JST研究代表。

現在の研究分野/テーマ：光反応化学、金属錯体の光機能、光触媒

■トピック■

シリカ系球状微粒子のハイブリッド材料

信州大学　工学部　　岡田 友彦

１．はじめに

オパールやイネの葉の組織，珪藻の骨格からもわかるように，天然の含水鉱物あるいは生物を構成する組織には，何らかの原因・理由で形態制御されたシリカ粒子（またはモノリス）を含み，特に生物はこれを機能として活かしていることがある。シリカの形態はカルシウム塩など他の無機化合物と比較して自由度が高いことを意味しており，材料化学的にも興味深い。古くから知られている真球状シリカの合成と粒子径制御（Stöber法）[1]がその一例であり，得られる単分散粒子を３次元に集積することで遊色効果がみられる等，光物性と規則性は深く関係する。一方，次元性のない球状粒子に１次元の規則構造をもつ球状メソポーラスシリカ粒子[2]のように，シリカ粒子の階層的設計も行われている。また，球状メソポーラスシリカの合成とほぼ時を同じくして，シリカ中空微粒子の合成について報告された[3]。シリカ中空微粒子はゼロ次元の空間をもった粒子であり，最近ではこれらにナノ粒子を内包する，すなわち中空粒子壁で遮蔽することでみられる機能も報告されるようになった[4]。「ヘテロ集積」[5]という概念の中で，低次元規則構造をもつ粒子同士を複合化するという研究の進展もあり，互いの次元性を考慮にいれた階層的設計により，光物性をはじめ，磁気物性，触媒活性などあらゆる側面で新機能の発現が期待される。

筆者らは，最近シリカの形態の柔軟性に興味をもっており，低次元空間をもつ物質との複合化に取り組んでいる。本稿では話題提供として最近の研究成果を紹介する。

２．犠牲鋳型法によるシリカ表面上での層状ケイ酸塩の結晶育成

層状無機化合物の層間という２次元のナノ空間をピラー化や有機修飾等の手法によって分子レベルで構造設計して，分子認識的な吸着剤や触媒担体などとして応用を検討する研究が活発に行われている[6]。スメクタイトなどの層状ケイ酸塩は膨潤性，陽イオン交換性を示す物質群として知られており，イオン交換等によって層間のナノ空間設計が可能である[7]。筆者らは最近，層状ケイ酸塩を真球状シリカの表面で育成できることを報告した[8]。単分散球状シリカ微粒子（直径0.5 μm）の一部をヘクトライト様層状ケイ酸塩（理想組成：$Li_x(Li_x,Mg_{6-x})Si_8O_{20}(OH)_4$）の原料とする方法（犠牲鋳型法）により，球状シリカを核，ヘクトライトを殻としたコアシェル粒子が得られる（図1）。単分散球状シリカ粒子，LiF，$MgCl_2$および尿素を原料として用い，添加するLiおよびMg量をヘクトライト合成条件（Li:Mg:Si=1.4:5.3:8.0）[9]と比較して2割に減じて仕込む（100℃48時間）ことで，球状シリカを核，ヘクトライトを殻としたコアシェル粒子を得ようとした。尿素は70℃以上で加水分解して水酸化物イオンを生成するので，これをアルカリとしてシリカを溶出させ，溶液中からLiおよびMg塩を供給した。その結果，試料中のすべてのシリカ粒子表面に微細な凹凸がみられ，この凹凸は，XRD，ζ電位測定などからヘクトライトであることを確認した。また，試料のTEM像では，厚さ1 nm程度のシリケート層（10-20枚程度）がスタックした様子がみられ，シリカ表面とシリケート層が接着した様子の像も得られた。

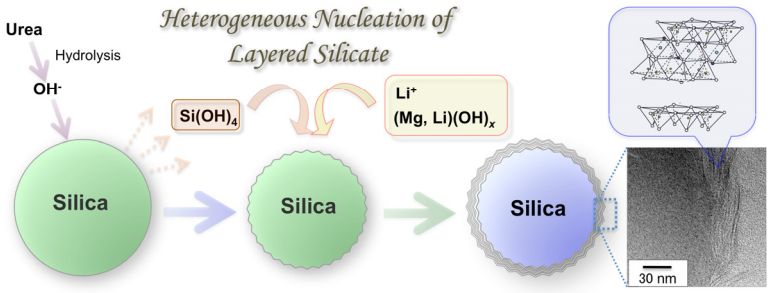


図1. 犠牲鋳型法による球状シリカ表面でのヘクトライト微結晶の育成：球状シリカが尿素の加水分解で生成したアルカリにより一部表面から溶出し，その表面がヘクトライトの不均一核生成の場としてはたらいた結果，ヘクトライトが球状シリカの表面から成長したと考えられた。Reprinted with permission from ref.8. Copyright 2012 American Chemical Society.

試料へはジオクタデシルジメチルアンモニウム（$2C_{18}2C_1N^+$）およびメチレンブルーを陽イオン交換反応によって吸着する。吸着量を求めた結果 0.15 mequiv/g であった。Li:Mg:Si=1.4:5.3:8.0で調製したヘクトライトのイオン交換容量が0.62 mequiv/g[10]であることを考慮し，生成ヘクトライトの質量を全体の2割とすると，被覆したヘクトライトは$2C_{18}2C_1N^+$と定量的にイオン交換したと考えられる。メチレンブルー吸着試験後の上澄みにはほとんど粒子が存在しておらず，水溶液中でもシリカ表面上の層状ケイ酸塩は剥落することなく，シリカ表面に固定されていると考えられる。

更なる応用性向上を目的に，最近ではヘクトライトの層表面電荷密度制御[11]や，繊維状シリカ（石英ろ紙）表面におけ

るヘクトライト結晶成長[12]をはじめ，種々のスメクタイト（特にSiをAlで同形置換するケイ酸塩）[13]に対しても犠牲鋳型法の適用可能性を検討しており，ヘテロ集積化により発現する機能探索を続けている。

３．シリカ系中空微粒子のゼロ次元空間の利用

nm～μmサイズのシリカ中空微粒子は，球状の固体微粒子または微小液滴を鋳型としてこれらの表面にシリカを形成した後，鋳型を除去することで得られる。筆者らは，油中水滴分散型（W/O）エマルションの界面で有機シランを加水分解重縮合することでポリアルキルシロキサン中空微粒子を調製し，種々の応用を展開している。この方法の特徴は，水滴に化学種を溶解することで，シリカ中空粒子に内包できることである。例えば，12-タングストリン酸のCs酸性塩（CsPW）を含む水懸濁液を有機溶媒に分散し有機シランを重合させると，CsPWを有機シリカ中空粒子に内包することができ，CsPWを比較的高分散に担持できたことも反映して，酸触媒活性が高かったことを報告している（図2）[14]。

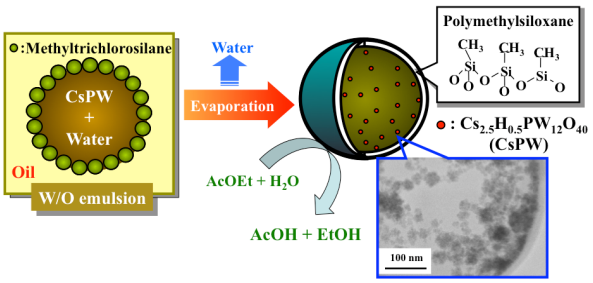


図2　W/Oエマルションを利用した12-タングストリン酸Cs酸性塩のポリメチルシロキサン中空粒子への内包：Reprinted with permission from ref.14. Copyright 2014 American Chemical Society.

図3のように硝酸コバルトをエマルションの水滴に溶解した場合，有機シランの重合反応後焼成すると中空粒子には酸化コバルトが内包された状態となる。焼成温度が600℃であると，中空粒子壁は多孔性シリカとなるため，水素ガスを流通すると金属コバルトに還元され磁性を帯びる[15]。同様に硝酸鉄を水滴に溶解すれば磁性酸化鉄を内包することもできる[16]。700℃で熱処理するとシリカ壁は水溶液を通さないほど緻密になり，内包磁性体は外部から遮蔽され，化学的に安定な磁性体となる。最近このカプセル表面にスルホ基を固定することで磁気分離能を具備したイオン交換体を誘導できることを示し，酸洗浄により繰り返し使用できることを明らかにした（図4）[17]。イオン交換容量，吸着選択性など機能としてはまだ十分とはいえないので更なる改善を検討している。コバルト内包シリカ外表面に磁性酸化鉄を固定することで保磁力が著しく減少する[18]など特異な現象がみられるように，ゼロ次元空間を利用して物質の空間配置を考えて設計していくとまだ新たな機能がみつかりそうである。

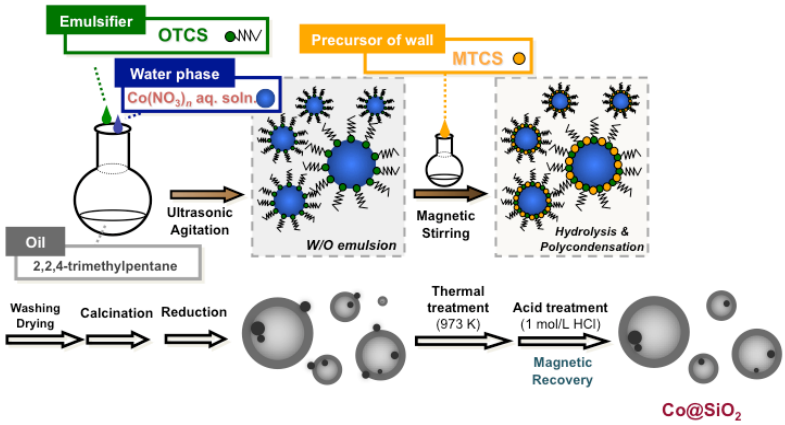


図3　コバルトを内包したシリカカプセル（$Co@SiO_2$）の調製スキーム：用いた有機シランはオクチルトリクロロシラン（OTCS）およびメチルトリクロロシラン（MTCS）である。OTCSの加水分解物はエマルションを安定化する役割を担い，MTCSとの共重合によりポリアルキルシロキサン中空粒子が形成する。Reprinted with permission from ref.17. Copyright 2014 Royal Society of Chemistry.

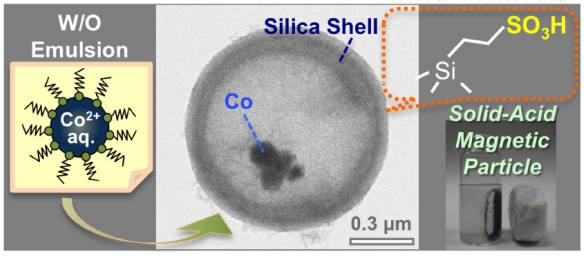


図4　コバルト内包シリカカプセル外表面へのプロピルスルホ基のシリル化による固定：Reprinted with permission from ref.17. Copyright 2014 Royal Society of Chemistry.

謝辞

本稿で紹介した研究の一部は，早稲田大学 小川 誠先生，信州大学 三島 彰司先生をはじめ，両大学の多くの後輩，学生と共同で実施した成果である。自由度が大きく，恵まれた環境でのびのびと研究を続けることができているためである。略儀ながらここに記して謝意を申し上げる。

参考文献

1) W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, E. *J. Colloid Interface Sci.,* **26,** 62 (1968).
2) M. Grün, I. Lauer, K. K. Unger, *Adv. Mater.,* **9**, 254 (1997).
3) F. Caruso, R. A. Caruso, H. Möhwald, *Science*, **282**, 1111 (1998).
4) 総説: X. W. Lou, L. A. Archer, Z. Yang, *Adv. Mater.,* **20**, 3987 (2008).
5) 小川 誠、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、**1**, 2（2012）
6) 最近の総説: T. Okada, Y. Ide, M. Ogawa, *Chem.-Asian J.,* **7,** 1980 (2012).
7) 最近の総説: T. Okada, Y. Seki, M. Ogawa, *J. Nanosci. Nanotech.*, **14**, 2135 (2014).
8) T. Okada, S. Yoshido, H. Miura, T. Yamakami, T. Sakai, S. Mishima, *J. Phys. Chem. C*, **116,** 21864 (2012).
9) M. Ogawa, T. Matsutomo, T. Okada, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **116**, 1309 (2008).
10) T. Okada, T. Matsutomo, M. Ogawa, *J. Phys. Chem. C*, **114,** 539 (2010).
11) 鈴木 飛鳥、他3名、第32回固体表面光化学討論会講演要旨集、115（2013）
12) 清水 慶、他3名、日本化学会第94春季年会、2PB-022（2014）
13) 末吉 舞、他3名、日本化学会第94春季年会、2PA-095（2014）
14) T. Okada, K. Miyamoto, T. Sakai, S. Mishima, *ACS Catal.,* **4**, 73 (2014).
15) T. Okada, N. Watanabe, T. Sakai, T. Haeiwa, S. Mishima, *Chem. Lett*., **40**, 106 (2011).
16) T. Okada, S. Ozono, M. Okamoto, Y. Takeda, H. M. Minamisawa, T. Haeiwa, T. Sakai, S. Mishima, submitted.
17) T. Okada, Y. Takeda, N. Watanabe, T. Haeiwa, T. Sakai, S. Mishima, *J. Mater. Chem. A,* DOI:10.1039/C3TA15405J (2014).
18) T. Okada, Y. González-Alfaro, Y., A. Espinosa, N. Watanabe, T. Haeiwa, M. Sonehara, S. Mishima, T. Sato, A. Muñoz-Noval, P. Aranda, M. Garcia-Hernández, E. Ruiz-Hitzky, *J. Appl. Phys.*, **114**, 124304 (2013).

著者紹介

岡田　友彦（おかだ　ともひこ）

信州大学　工学部・助教

略歴：1999年早稲田大学教育学部理学科卒業、2004年早稲田大学大学院理工学研究科環境資源及材料理工学専攻博士後期課程修了、同年早稲田大学教育・総合科学学術院助手、2006年信州大学助手、2007年職名変更により現職

現在の研究分野/テーマ：材料化学／層状ケイ酸塩の合成と吸着特性、シリカ系マイクロカプセルの吸着剤・触媒応用、磁性体ナノ粒子-シリカ複合体の合成とその磁気特性、ポリ塩化ビニルの低温脱塩化水素反応など

■会告■

【主催行事】

□第94日本化学会春季年会特別企画

企画タイトル：－ナノシートの多彩な化学：合成、機能化、デバイス化－
趣旨： ナノシートの特徴は、電子、触媒、光学、磁気などの様々な機能を、わずか1 nmのシート1枚から引き出せることである。機能の単位であるナノシートを、マイクロメーターのオーダーにまで積み重ね、任意の厚さのフイルムとする技術も、最近大きな進歩を遂げている。また、ナノシートの多くは、豊富に存在する元素から作られており、元素戦略の面でも将来性の大きい機能物質である。本企画では、無機ナノシートのみならず、有機物を主体としたナノシートの化学についてもあわせて討論する。ナノシートの合成と機能化、そして応用に関する最先端の研究展開を俯瞰し、ナノシート材料の魅力、そしてナノシート研究の将来展望について理解を深める。

期日： 2014年3月30日(日)
会場： 名古屋大学東山キャンパス　S8会場（法経本館共用館第３講義室）

プログラム

座長 高橋信行

4S8-12	13:30-13:35	はじめに（山口大学）川俣純
4S8-13	13:35-14:10	無機ナノシートの合成と精密集積による機能開発（物質・材料研究機構）佐々木高義
4S8-14	14:10-14:40	ナノシート酸化物の直接合成と機能開拓（京都大学）陰山洋
4S8-15	14:40-15:10	高分子ナノシートによる光電子機能材料への展開（東北大学）三ツ石方也、宮下徳治

座長 井出裕介

4S8-16	15:20-15:50	導電性ナノシートの電気化学キャパシタ応用（信州大学）杉本渉
4S8-17	15:50-16:25	酸化グラフェンナノシート（熊本大学）松本泰道
4S8-18	16:25-16:30	おわりに（九州工業大学）中戸晃之

企 画 責任者：川俣 純（山口大学大学院医学系研究科）
連絡先：〒753-8512 山口市吉田1677-1
電 話：083-933-5729
E-mail：j_kawa@yamaguchi-u.ac.jp

【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 3 回研究講演会　―低次元系光機能材料と人工光合成―

主　催：　日本化学会研究会「低次元系光機能材料研究会」
協　賛：　日本化学会
会　期：　5 月 9 日（金）10 時 15 分～18 時
会　場：　化学会館（〒101-8307 東京都千代田区神田駿河台 1-5）〔交通〕JR 中央・総武線御茶ノ水駅から徒歩 3 分
参加申込締切：　2014 年 5 月 8 日(木)

本研究会は、無機化合物が形成する次元制御されたナノスペースの創製や利用により、有機化合物の光機能を高度に利用することを指向した新しい研究領域の確立をめざして活動してきた。最近ホットなトピックスとなっている人工光合成研究においても、このような次元制御された化合物は重要な役割を果たしている。本研究講演会では、人工光合成研究の第一人者による講演、さらに次代への萌芽となる成果を挙げている若手研究者による講演によって、今後の低次元系物質の研究展開を討論する。これらを通じて、本研究会の成果を低次元構造が機能の発現と制御の鍵を担っている物質すべてに拡張し、先端機能材料へと展開するための展望を開く。

講演予定者：
　稲垣 伸二(豊田中研)
　坂本 良太（東大）
　前田 和彦（東工大）
　寺村 謙太郎（京大）
　高木 慎介（首都大）
　八木政行（新潟大）
　福住 俊一 （阪大）

参加費：　無料

懇親会：　講演会終了後～20：00 に化学会館内で行います。会費（一般：5000 円,学生：3000 円）を当日受付にて徴収させていただきます。

参加申込方法：　氏名・所属(学生の場合は学年と研究室名も明記)・連絡先・電子メールアドレス・懇親会への参加の有無を明記の上、タイトルを「低次元無機有機講演会参加申込み」として、5 月 8 日までに下記申込先あて電子メールをお送りください。

申込先/問合先：
690-8504 島根県松江市西川津町 1060　日本化学会「低次元無機-有機複合系の光化学」事務局
電話/FAX(0852)32-6399　E-mail: rsasai@riko.shimane-u.ac.jp
　http://photolowd.chemistry.or.jp/

■編集後記■

低次元光機能材料研究会ニュースレターの今号も、原稿を執筆していただいた方々、編集委員の方々のご協力により無事発行できた。
年度末の多忙な時期にも関わらず、貴重な原稿を執筆いただいた方々と編集に携わった方々のご尽力に深く感謝申し上げたい。

旅行に行く際にカーナビに目的地を入れ、出発してみたものの、実際には新しい道路が出来ていたり、車線変更が必要だったりして、なかなか最短ルートで目的地にたどり着かないことが多々ある（本人のせいか機械のせいかは別にして）。
研究でも、「こうすればうまくいくはずだ」と計画を立てるが、いざやってみると失敗することも多い。苦労の末、ゴールにたどり着いた後に自分の実験を見返してみると、「ずいぶんと迂回したなあ」と思いつつ、論文には成功した最短経路を書く。しかしながら、予期しない失敗や発見は、研究の発展を生むこともあり、研究の醍醐味の一つであろう。失敗をしながら迂回しているときは不安なものであり、参考になる地図が必要である。このニュースレターが『迂回路』を歩む研究者の地図の一つになれば幸いである。

2014年3月
日本化学会研究会「低次元複合系光機能材料研究会」
ニュースレター 5，2014　編集委員

高橋 信行
昭和電工(株) 事業開発センター
宇佐美 久尚
信州大学　繊維学部
金子 芳郎
鹿児島大学　大学院理工学研究科