

平成 21 年 6 月 5 日現在

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2007～2008

課題番号：19350028

研究課題名（和文） 機能性錯体と無機微粒子の複合化による新規機能創出

研究課題名（英文） Novel functionalizations of functional complexes combining with inorganic particles

研究代表者

石井 和之 （ISHII KAZUYUKI）

東京大学・生産技術研究所・准教授

研究者番号：20282022

研究成果の概要：本研究では、光機能性錯体フタロシアニン（Pc）の示す大きな電子吸収・発光・磁気円偏光二色性（MCD）に着目し、シリカ微粒子へ Pc 錯体を担持した有機 - 無機複合微粒子の科学の開拓と 無機磁性材料へ Pc 錯体を担持した有機 - 無機複合型磁性材料における新規磁気光学物性の発現を目的とする。本研究の成果は以下の通りである。

Pc担持シリカゲル微粒子 一般にPcは固体状態で強い $\pi\pi$ 相互作用を示すが、溶液中のモノマーと同等の光物性を有するPc担持シリカゲル微粒子を合成することに成功した。この系は一重項酸素発生剤として有効である。

Pc担持磁性シリカゲル 酸化鉄ナノ微粒子を内包する磁性シリカゲルへPcを担持し、その光物性を測定した。酸化鉄ナノ磁性体による項間交差の促進を初めて見出し、磁石で送達・回収可能な一重項酸素生成剤の創製に成功した。

Pc錯体の磁気光学効果と無機強磁性体の磁気ヒステリシスの融合 無機強磁性基板上のPc磁気光学効果が強磁性的磁場依存性を示すことを見出した。これは、無機強磁性基板の持つ表面磁場をPc磁気光学効果が反映したことで説明でき、分子磁気光学材料創製への指針を得た。

磁気キラル二色性 光学活性ポルフィリンJ会合体が、その大きな自然円偏光二色性とMCDの相乗効果により、磁気キラル二色性を示すことを見出した。これまでに報告されている金属のd,d遷移、f,f遷移とは全く異なり、 $\pi\pi^*$ 遷移における初めての観測である。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	8,300,000	2,490,000	10,790,000
2008年度	7,100,000	2,130,000	9,230,000
年度			
年度			
年度			
総計	15,400,000	4,620,000	20,020,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：フタロシアニン・ポルフィリン・磁気光学効果・磁性・一重項酸素・磁気キラル二色性

1. 研究開始当初の背景

(1) フタロシアニン錯体 フタロシアニン (Pc) は、コピー機の光電荷発生材料、太陽エネルギー変換素子、光学的情報記憶媒体、化学センサー、触媒、有機トランジスタ、非線形光学素子等の様々な分野へ実用されたり、応用が期待されている機能性錯体である。この機能性 Pc を材料として捉えるとき、固体とする過程は重要である。固体の一種、Pc 結晶は、強い - 相互作用による光伝導性が有効であり (Ishii et al., *J. Phys. Chem. B*, 2003) コピー機の光電荷発生材料として利用されている一方、溶液中の単分子 - 光物性とは大きな違い (Pc 特有の大きな吸光係数・強発光性の損失) を示す。すなわち、溶液中 単分子において蓄積されてきた膨大な分光学的知識、及び光物性制御に関する知識を有効利用できないという課題に直面していた。

(2) 光 磁性 分子分光の融合 新しい光科学・光機能を目指す際、スピン・磁性とのカップリングが注目されていた。例えばスピンの重要性は、金属錯体・励起三重項・燐光を利用した有機電界発光 (EL) 材料において明示されており (Baldo et al., *Nature*, 2000, 403, 750) 光と磁性のカップリングでは、様々な光誘起磁性研究が成果を挙げており (Sato, et al., *Science*, 1996, 272, 704.) その発展が期待されていた。磁気光学は、軌道とスピンの角運動量へ密接に関連しており、無機材料を中心に磁気光学材料 (光アイソレーター・光磁気ディスク) として実用されていた。一方、分子 - 磁気光学効果は、本研究で対象とするポルフィリン類縁体を中心に多数の報告例があるが、これまでは電子構造解析にのみ用いられていた。これは、分子磁性体におけるスピン間相互作用が、分子の高さのために弱いという分子性結晶の欠点が一因となっており、研究開始当初における無機材料 - 分子間の隔たりは、基礎学問的にも実用的にも大きかった。

(3) 研究代表者の研究 研究代表者は、ケイ素フタロシアニン (SiPc) 錯体をシリカゲル (SiO₂) へ強く担持することに成功していた。それまでの実験から、(1) 大きな 電子共役系を持つ SiPc が SiO₂ 表面とほぼ平行、最近接、そして高密度に修飾したこと、(2) SiPc が単量体としての光物性を維持しながら、SiO₂ へ担持されたこと、(3) SiPc-SiO₂ は活性酸素・一重項酸素を生成できることなどが解っていた。

2. 研究の目的

本研究では、光機能性錯体 Pc やポルフィリン (Por) の示す大きな電子吸収・発光・磁気円偏光二色性 (MCD) に着目し、シリカ

(SiO₂) などの無機微粒子へ Pc 錯体を担持した有機 - 無機複合微粒子の科学の開拓と無機磁性材料へ Pc 錯体を担持した有機 - 無機複合型磁性材料における新規磁気光学物性の発現を目的とする。

では、無機微粒子の示す散乱と Pc 錯体の強い電子吸収・発光との相関を明らかとし、新しい光機能への指針を得る。また、SiPc-SiO₂ が一重項酸素を生成できることに着目し、光触媒としての機能を検討する。

では、Pc 錯体の持つ強発光・MCD と無機磁性材料の持つ磁気ヒステリシスを結合し、“光る磁石”の創製や磁気光学効果の増強などの新しい磁気光学物性発現を目指す。特に、Por 間配置が光学活性 (キラル) となると、強い励起子相互作用により、大きな自然円偏光二色性 (CD) を示すことが解っているので、新しい磁気キラル二色性 (CD・MCD の相乗効果に由来) を目指すとともに、無機磁性材料磁気ヒステリシスとの融合も試みる。

3. 研究の方法

(1) 無機微粒子への Pc 担持 粒子径・表面積の解っている微粒子を、SiPc(OH)₂ と反応し、粒子径、担時量と電子吸収・発光・散乱光の相関について検討した。また、一重項酸素生成量との関係を明らかにすることで、効果的一重項酸素光触媒システム開発を試みた。

(2) 無機磁性微粒子への Pc 担持 光アイソレーター、光磁気記録材料などとして実用されている磁気光学材料において、磁気光学効果の大きさ (= Faraday 回転角) は重要な因子であることを鑑み、Por 錯体の持つ大きな磁気光学効果も、強発光性や、大きな吸光係数等と共に、光機能と捉えることができる。そこで、ポルフィリン誘導体である SiPc(OH)₂ 錯体を Fe₂O₃、Fe₃O₄ 複合シリカゲル等の磁性微粒子へ担持し、Pc 錯体磁気光学効果と無機磁性材料磁気ヒステリシスの融合や、光る磁石創製を試みた。

(3) 励起子キラリティーを利用した磁気キラル二色性 Pc ユニット間配置が光学活性 (キラル) となると、強い励起子相互作用により、大きな自然円偏光二色性 (CD) を示すことが解っている。この強い CD と MCD の相乗効果により、励起子キラリティーを利用した磁気キラル二色性を目指す。また、磁性体の磁気ヒステリシスとの融合も試みた。

4. 研究成果

(1) Pc担持シリカゲル微粒子

合成と構造 これまでに研究代表者らは、ジヒドロキシケイ素フタロシアニン (SiPc(OH)₂) の軸配位子、水酸基が高い脱水反応性を有することを見出している。これを利用して、SiPc(OH)₂ とシリカゲルをトルエン中で還流することにより、SiPc を担持したシリカゲル、SiPc-SiO₂、を合成した。この SiPc は、CH₂Cl₂/MeOH (3:1 v/v) で洗浄でも溶出しなことから、シリカゲルへ強く担持されている。通常の電子系有機分子は周辺置換基を介して担持されるため、高密度担持における相互作用は避けられない。一方、この SiPc の場合、電子系の中心にある軸配位子を介して表面に担持されるため、原理上相互作用を最小限に止める効果を持つ。また構造的には、シリカゲル構成要素の Si-O-Si-OH へ Pc が配位していると捉えることができ、興味深い。

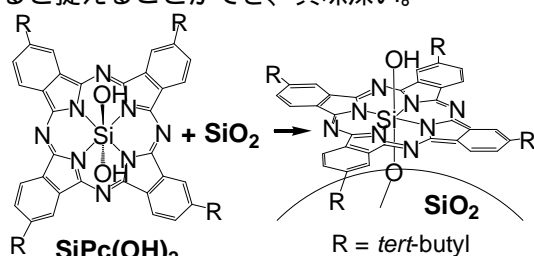


図 1、SiPc-SiO₂

光物性評価方法の開発 単量体の光化学特性を有する固体を調整するためには、固体と溶液の間の分光学的データを比較することは重要である。しかし、一般に利用されている固体の反射スペクトルは、単位の違い (反射スペクトル: Kubelka Munka、透過スペクトル: Absorbance)、溶媒の有無のために、溶液の透過スペクトルとは比較できない。また、発光スペクトル測定においても、固体における光の散乱は、定量的な分析の妨げとなる。そこで、2つの方法を開発した。1つは、溶媒添加法である。シリカゲルと同程度の屈折率を有する有機溶媒 (クロロホルム、シクロヘキサン、トルエン、ジクロロメタンなど) を添加すると、シリカゲルが透明になる。もう1つは、シリカゲルにより散乱する透過光を積分球で観測 (拡散透過スペクトル) することである。この際、分子担持前のシリカゲルを参照とすることで、ベースラインが安定し、担持された分子の吸収のみを観測できることになる。本方法は、透過スペクトルの測定を可能とするだけでなく、固体内部における分子の情報も得られる利点を有する。また、発光測定にも大きな利点を有する。まず、散乱光による影響が小さいため、スペクトル・寿命ともに測定が容易となる。さらに、担持された分子の正確な吸光度を利用し、相対的な発光量子収率も決定できる。

図 2 に SiPc(OH)₂ クロロホルム溶液の透過

吸収スペクトル (実線)、クロロホルムを添加した SiPc-SiO₂ の拡散透過スペクトル (破線)、SiPc-SiO₂ の拡散反射スペクトル (一点鎖線) を示す。実線と破線の類似性は、担持する前後の分子を直接比較できることを示す。一方、一点鎖線で、350nm 付近が大きく観測されるのは、弱い吸収帯を過剰評価する Kubelka Munka 法の欠点を反映し、ここからも本方法の有効性が確認できる。現在、シリカゲル、メソポーラスシリカなどに本方法が適用可能であることを確認しており、ゼオライト、アルミナなどの他の多孔質担体にも適用可能と考えられる。そのため本方法は、固体担持分子触媒を評価する際の有効な方法になりえる。

固体材料に対する分光法

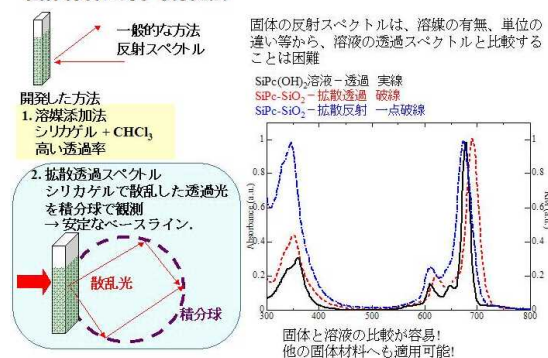


図 2、シリカゲル固体透過スペクトル測定法

光化学特性 シリカゲル 1g 当りの SiPc 担持量を 0.56mg、5.6mg、16.8mg、56 mg (それぞれ 1、10、30、100 倍と呼ぶ) と変化させたサンプルを用意し、その拡散透過スペクトルを測定したところ、SiPc 濃度が 10⁻³M となる SiPc-SiO₂ 10 のサンプルでさえ、単量体的な Q 帯を示した。このことは、SiPc(OH)₂ トルエン溶液が、10⁻⁵M であっても、会合体を形成してしまうことと比較すると、シリカゲル担持の効果を良く理解できる。

蛍光スペクトル強度は、担持量を増加するに従って、SiPc 量が増えるにもかかわらず減少した (図 3)。定量的に議論するため蛍光寿命を測定したところ、SiPc-SiO₂ 1 (寿命 = 5.5 ns) > 10 (2.9 ns) > 30 (1.1 ns) > 100 (0.18 ns) の順番に減少した。これは、担持量増加に伴い、会合体形成と消光が起こったためと理解される。

最も注目すべき点は、SiPc-SiO₂ 1 の蛍光寿命が、SiPc(OH)₂ 溶液の寿命 (=5.5 ns) と同じであることである。すなわち、単量体の光物性を持つ Pc 固体を合成することに成功した。一重項酸素 (¹Δ_g) の発光強度も、蛍光と同様に、SiPc-SiO₂ 1 > 10 > 30 >> 100 の順番に減少した (図 3)。したがって、単量体の光物性を持つ SiPc-SiO₂ 1 が、最も高い一重項酸素生成能力を示すことが明らかとなった。

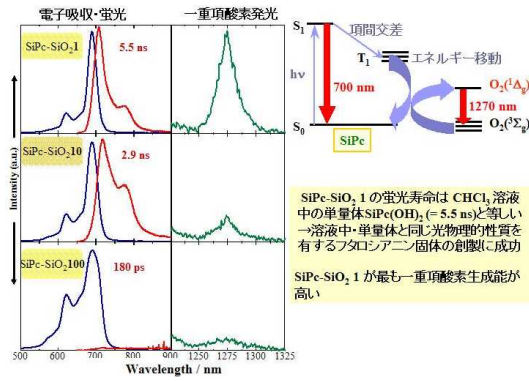


図3、SiPc-SiO₂ 1、10、100 (1、10、100はSiPc 担持量) の電子吸収、蛍光、一重項酸素発光スペクトル

このようにシリカゲルに担持することで効率良い一重項酸素生成剤を創製できることが明らかとなった。このPcによる一重項酸素生成剤は、通常固体触媒の利点(反応溶媒の幅広い選択、ろ過による容易な触媒除去)に加え、一般の有機分子を励起しない長波長の光(～700nm)で励起可能なため、反応物や生成物を光励起しない大きな利点を有する。

さらに、このSiPc-SiO₂は、照射による酸素脱着を示すことを見出した。これは、シリカゲルに吸着した三重項酸素分子が、SiPc光励起によって一重項酸素へ変換され、脱着したものと考えられる。赤色光によるシリカゲルからの酸素脱着観測は初めてであり、この現象は、酸素の光吸脱着剤創製との関連からも興味深い。

π 共役系拡張 ナフトロシアニン(Nc)は、Pcより長波長(800nm)の光を吸収すること、一重項酸素を長寿命化する励起状態平衡が期待できること等の特徴を持つ。これら特徴に着目し、溶液中のモノマーと同等の光物性を有するNc担持シリカゲル微粒子を合成することに成功した。これより、一重項酸素を長寿命化する機能性微粒子創製への指針を得た。

(2) 磁性シリカゲル担持フトロシアニン
酸化鉄磁性ナノ微粒子(MNP)を有効に分散してある磁性シリカゲルへSiPcを担持することで、磁石で送達可能な一重項酸素生成剤の創製を試みた(SiPcMNP-SiO₂)。SiPc-SiO₂とSiPc-MNP-SiO₂の蛍光スペクトルを図4(上)に示す。SiPc-SiO₂の強い蛍光に対し、SiPcMNP-SiO₂の蛍光強度は無視できるほど弱い。蛍光の効果的な消光とは対照的に、SiPc-MNP-SiO₂の一重項酸素発光強度は、SiPc-SiO₂の2.2倍に上昇した(図4下)。すなわち、SiPcMNP-SiO₂は、効率良い一重項酸素生成剤として働くことが解っ

た。一般に、酸化鉄などの磁性体が近傍にいる効果は、色素の蛍光を強く消光することが知られているのみだったので、この一重項酸素量子収率の増加は新規かつ重要な知見である。

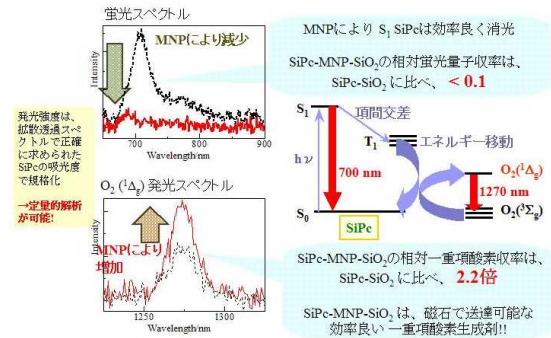


図4、SiPc-SiO₂とSiPc-MNP-SiO₂の蛍光・一重項酸素発光スペクトル

蛍光相対量子収率、一重項酸素相対量子収率から、SiPcのS₁-T₁項間交差速度は、MNPにより、22倍以上増加していることが明らかとなった。これは、磁性ナノ微粒子により、項間交差が促進された初めての実験的証拠である。研究代表者らのこれまでの光増感剤-有機ラジカルスピン間の相互作用に関する研究から、この項間交差の促進は、励起SiPc-MNP間の電子交換相互作用によって理解できた。

このように、磁石で送達可能な一重項酸素生成剤を創製することに成功した。近年、ナノ磁性体と光増感剤の複合物質は、(1)光増感剤・一重項酸素生成能による光線力学的癌治療、(2)交流磁場によるナノ磁性体・発熱療法、(3)ナノ磁性体のドラッグ・デリバリー特性等を併用できる癌治療法の観点から注目されている。本研究において、磁性ナノ微粒子により、項間交差が促進された実験結果は、効果的な癌治療薬創製への新たな設計指針として期待できる。



図5、光増感剤と磁性ナノ微粒子の複合化による抗癌治療の概念

(3) Pc錯体の磁気光学効果と無機強磁性体の磁気ヒステリシスの融合
SiPc-MNP-SiO₂ 分子の磁気光学効果を機能として捉えた時、無機磁性体との強度比較は興味深い。SiPc-MNP-SiO₂のCHCl₃添加による光透過性上昇は、シリカゲル内部のSiPcおよびMNPの光物性の定量的解析が可

能であるため、磁気光学効果の大きさを比較するのに適した系である。また、透過で測定された磁気光学効果スペクトルは、誘電率 - 非対角成分の実数部分 (ϵ_{xy}) のみを選択的に観測できるため、解析も容易である。そこで、この溶媒添加法を用いて、SiPc と MNP の MCD スペクトルを測定し、それぞれの強度を比較した。MNP-SiO₂ では 480 nm 付近に、吸収スペクトル肩に対応する分散型のスペクトルが現れた。SiPc-SiO₂ では Q 帯に対応する 692 nm 付近に Faraday A 項が観測された。SiPc-MNP-SiO₂ は、吸収スペクトルと同様に MNP-SiO₂ と SiPc-SiO₂ の重ね合わせのようなスペクトルが得られた。SiPc と MNP は同程度の MCD 強度を示した。ここで、MNP-SiO₂ の ICP 測定から算出された MNP の担持量と、溶出量から算出される SiPc の担持量から、SiPc は MNP の 1/46 wt% しか担持されていない。すなわち、Pc 錯体の磁気光学効果は、無機磁性体のそれと比較しても十分大きいことが実験的に明らかとなった。

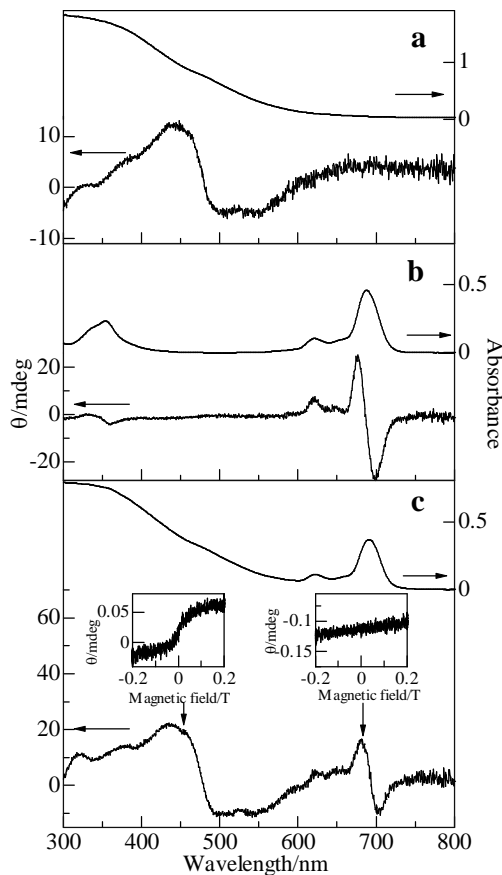


図 6、MNP-SiO₂(a)、SiPc-SiO₂(b)、SiPc-MNP-SiO₂(c)の吸収(上)および MCD (下)スペクトル。挿入図は MNP 及び SiPc の MCD 強度の磁場依存性

次に、SiPc-MNP-SiO₂ の各 MCD ピークの磁場依存性を測定した(図 6)。440 nm における MNP 正のピークは、超常磁性的な磁場依存性を示した。これは、MNP-SiO₂ の SQUID により得られる磁化曲線の形状と一致する。一方、SiPc のピーク(正と負のピークの差分平均をとることにより、MNP の寄与を取り除いた)は、反磁性特有の直線関係を示した。これより、SiPc は MNP と磁氣的にカップリングしていないことが示唆された。

MNP-MNP MNP (< 50 nm) へ SiPc などの Pc 錯体を直接担持することを検討した。硝酸処理後 MNP をヘキサンに入れ、SiPc(OH)₂ CHCl₃ 溶液を加え、超音波により合成し、遠心分離で洗浄することで目的物を得た。SiPc-MNP の MCD スペクトルを図 7 に示す。680 nm に SiPc に由来する Faraday A 項が観測された。正負のピーク・磁場依存性の差分から、SiPc の効果を抽出すると、SiPc の磁場依存性は直線関係を示し、MNP との相互作用は観測されなかった。

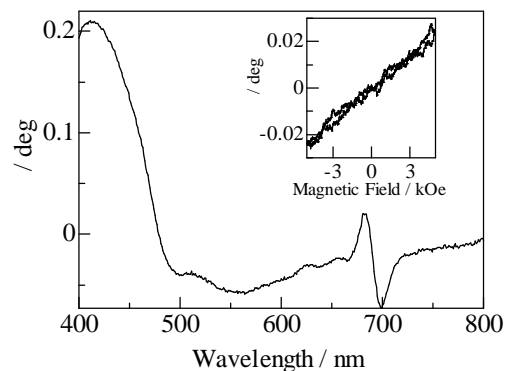


図 7、SiPc-MNP の MCD スペクトル。挿入図は正：682 nm と負：698 nm の MCD 強度磁場依存性の差分平均。

強磁性基板(Ni, SrO·6Fe₂O₃)上 SiPc(OTHS)₂ 薄膜 Pc 錯体の薄膜をこれら強磁性基板上に成膜し、反射の磁気光学効果を測定した。Pc 錯体は、大きな π 系に由来する会合により、固体状態では溶液中単分子が示す光物性を失うことが知られている。そこで、会合抑制のため、嵩高い軸配位子を有する SiPc(OTHS)₂ を用いた。

ガラス基板上 SiPc(OTHS)₂ 薄膜の電子吸収および MCD スペクトルを図 9 に示す。ガラス基板上 SiPc(OH)₂ 薄膜は、溶液において観測されたシャープな電子吸収スペクトルではなく、大きくブロード化したスペクトル形状を示した。これは、SiPc 間の π - π 相互作用に由来し、MCD 信号は検出されなかった。一方、SiPc(OTHS)₂ の電子吸収スペクトルは、溶液と類似したシャープな吸収を示した。これは SiPc(OTHS)₂ が有する嵩高い周辺

置換基のため、薄膜状態でも SiPc 間の - * 相互作用が抑制され、溶液中と同様の光物性を保持することを示唆する。MCD スペクトルでは、Q 帯と対応する波長に Faraday A 項が観測された。

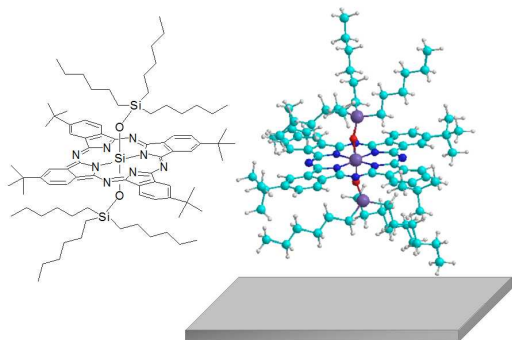


図 8、強磁性基板 (Ni, SrO · 6Fe₂O₃) 上 SiPc(OH)₂

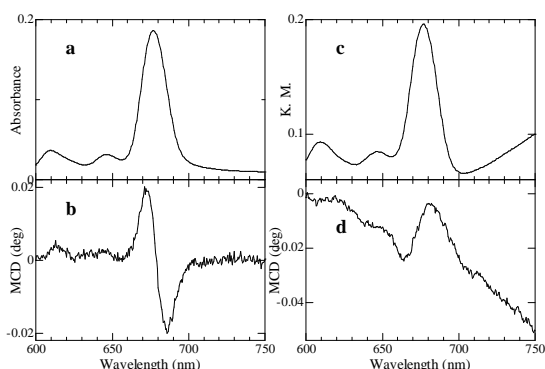


図 9、ガラス基板上 (a) Ni 基板上 (b) の SiPc(OH)₂ の電子吸収 (上) および MCD (下) スペクトル

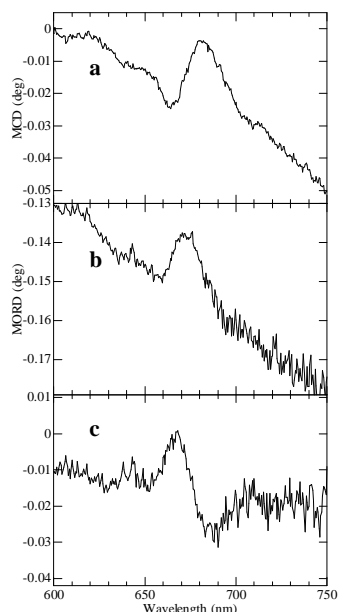


図 10、Ni 基板上 SiPc(OH)₂ 薄膜の MCD (a)・MORD (b)(反射) スペクトルと(a)と(b)の線形結合から得られた分散型のスペクトル

一般に 共役系分子の磁気光学効果は、溶液中・透過で測定され、反射で測定された例はほとんどない。そこで、分子磁気光学効果の反射と透過の違いを明らかにするために、Ni (反射) 基板上 SiPc(OH)₂ 薄膜の吸収、MCD スペクトルを測定した (図 9)。反射と透過では全く異なるスペクトルが現れ、これは、反射 MCD スペクトルの変化は、誘電率 - 非対角成分の虚数部分に由来すると理解できた。これは、反射 MCD と反射磁気旋光性 (MORD) の線形結合から分散型のスペクトル形状の再現に成功したことから支持される (図 10)。これより、分子磁気光学効果を反射で測定する際のスペクトル形状変化を説明できた。

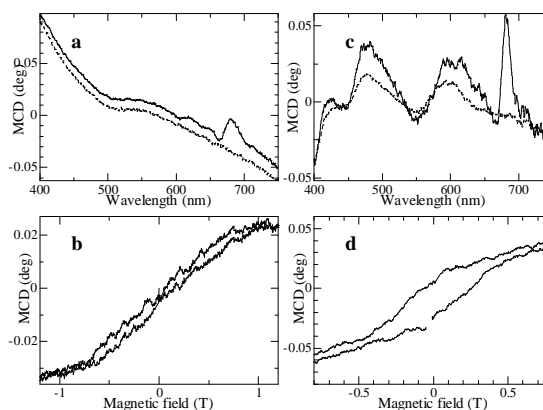


図 11、Ni 基板上 (a) SrO · 6Fe₂O₃ 基板上 (c) の SiPc(OH)₂ 薄膜の MCD スペクトルおよび 680 nm における SiPc(OH)₂ の MCD 強度磁場依存性 (Ni (c) SrO · 6Fe₂O₃ (d))。破線は Ni (a) SrO · 6Fe₂O₃ (b) 基板の MCD スペクトル

強磁性基板 Ni 上 SiPc(OH)₂ 薄膜の反射 MCD ピーク (680 nm) における磁場依存性を調べた (図 11)。なお、同じ波長における Ni のみの信号の磁場依存性を引くことで、SiPc(OH)₂ の効果を抽出した。Ni 基板上 SiPc(OH)₂ の磁場依存性は、+6 ~ -6 kOe までは傾きが大きく、> +6、< -6 kOe では傾きが小さくなった。反磁性 SiPc(OH)₂ 特有の直線的な磁場依存性とは異なること、6 kOe が Ni の MCD 強度が飽和する磁場 (= Ni の磁化が飽和する磁場) であることなどから、得られた磁気ヒステリシスは Ni との相互作用を示す。

硬磁性体である SrO · 6Fe₂O₃ 基盤上 SiPc(OH)₂ の MCD スペクトルを図 11 に示す。Ni 同様、680 nm 付近にシャープな SiPc(OH)₂ に由来する MCD 信号が観測された。この MCD ピークの磁場依存性を測定したところ、保磁力を有する磁気ヒステリシスが現れた。これより、有機電子軌道に由来する可視磁気光学効果に、室温で保磁力を付加することに初めて成功した。この磁気ヒ

ステリシスは、室温条件、汎用性の高い可視光、非常に簡便なキャスト法で観測可能であるため、有用である。また、このMCDスペクトルを、外部磁場のない条件で測定すると、680~700 nm にかけて SiPc(OTHS)₂ に由来する信号が観測された。すなわち、ゼロ磁場で磁気光学効果を示す分子磁気光学材料が創製された。

SiPc(OTHS)₂ 薄膜の膜厚は、構造最適化で得た体積 ($1.6 \times 1.6 \times 1.34 \text{ nm} = 3.4 \text{ nm}^3$)、薄膜面積から、Ni で 19 nm、SrO · 6Fe₂O₃ で 29 nm と算出された。既存の研究 (*J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 7643. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *411*, 214. *Nature Mat.* **2007**, *6*, 516.) に対し、本研究で得られた磁気ヒステリシスは、用いた分光法が表面選択的ではないこと、SiPc(OTHS)₂ が高い周辺置換基を有することなどから、無機磁性体との軌道を介した相互作用ではなく、磁性体表面の磁場を反映していると考えられる。そこで、各 Ni 原子の磁気双極子モーメントが基板表面に作る磁場を計算した。

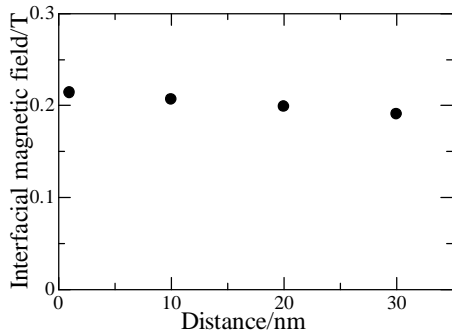


図 12、Ni の表面磁場計

計算から得られた距離に対する磁場を図 12 に示す。磁場は直線的に減少するが、高さ 30 nm においても 0.2T と MCD 検出に十分な磁場を及ぼすことがわかった。このエネルギーは、交換相互作用 (~60T) と比較して非常に小さい値であるが、多層まで及ぶ特長を有する。

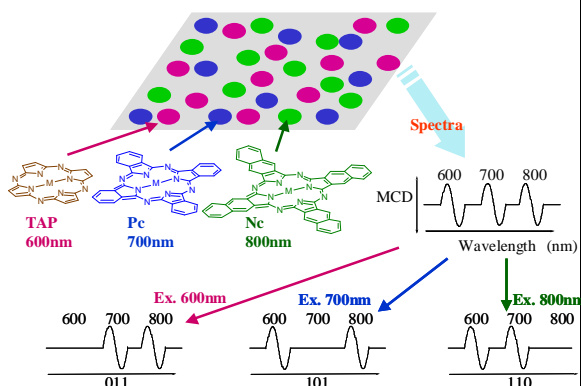


図 13、分子磁気光学メモリ

この分子磁気光学効果の特長として、分子構造制御による波長可変が容易、スペクトルがシャープ、汎用性の高い可視光、室温条件、簡便な測定手法などが挙げられる。これらの性質を利用し、以下の新規メモリへの応用が期待できる。TAP (600nm)、Pc (700nm)、Nc (800nm) を磁性基板上磁区へ塗布し磁化 (111 信号) 600nm で TAP 選択的光励起により TAP 磁区の磁化消失 600nmTAP 由来の磁気光学効果が消失 3 波長で磁気光学効果を測定し 011 信号を認識。この方法を用いれば、錯体の種類 N に対して 2^N 個の情報記憶が期待できる。

(4) 磁気キラル二色性

本研究費で購入した電磁石・分光器を用いて、磁気キラル二色性測定装置を開発した。エバポレーターの回転を利用して (Ribo et al., *Science*, **2001**, *292*, 2063.) 光学活性ポルフィリン J 会合体を合成した。その大きな自然円偏光二色性 (CD) と MCD の相乗効果により、磁気キラル二色性を示すことを見出した。これまでに報告されている金属の d,d 遷移、f,f 遷移とは全く異なり、有機分子 $\pi\pi^*$ における初めての観測である。

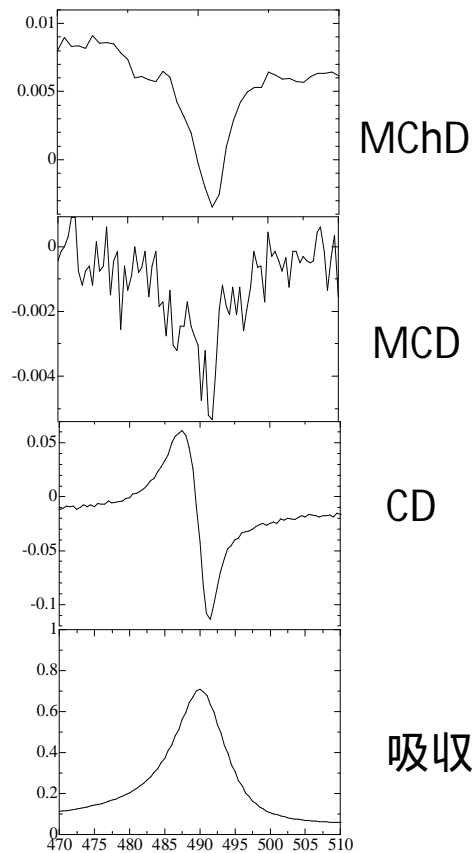


図 14、ポルフィリン J 会合体の吸収、CD、MCD、MChD

(5) 総括

本研究では、無機微粒子、無機磁性材料と複合化することで、フタロシアニン錯体の新規機能を創出することに成功した。シリカゲル微粒子との複合化では、溶媒添加法などの固体微粒子の光物性評価方法を開発することで、単量体の光物性を有し、効果的に一重項酸素を生成するフタロシアニン固体を創製した。また、磁性ナノ微粒子と複合化することで、磁石で送達・回収可能な一重項酸素生成剤を合成することにも成功した。

無機磁性体との複合化では、強磁性基板上へPc膜を成膜することで、反磁性Pc膜の磁気光学効果に強磁性的性質を付加することに成功した。さらに、 $\pi\pi^*$ 遷移における初めての磁気キラル二色性観測にも成功した。

これらの研究成果は、新しい科学現象を幾つか観測し解析できただけでなく、分子・錯体の光物性を機能化するために重要な知見を与えている。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

(雑誌論文、解説)(計 8 件)

1. K. Ishii, M. Shiine, Y. Kikukawa, N. Kobayashi, T. Shiragami, J. Matsumoto, M. Yasuda, H. Suzuki, and H. Yokoi "Silica gel-supported photofunctional silicon phthalocyanine complexes: Photodesorption of molecular oxygen by singlet oxygen generation" *Chem. Phys. Lett.*, **448**, 264-267 (2007).
2. 石井和之 "光励起多重項状態の創製と磁氣的性質・光反応の制御" *電子スピンスイェンス*, **5**, 24-29 (2007).
3. K. Ishii, M. Shiine, Y. Shimizu, S. Hoshino, H. Abe, K. Sogawa, and N. Kobayashi "Control of Photobleaching in Photodynamic Therapy Using Photodecarbonylation Reaction of Ruthenium Phthalocyanine Complexes via Stepwise Two-photon Excitation" *J. Phys. Chem. B*, **112**, 3138-3143 (2008).
4. K. Ishii, Y. Kikukawa, M. Shiine, N. Kobayashi, T. Tsuru, Y. Sakai, and A. Sakoda "Synthesis and Photophysical Properties of Silica Gel-Supported Photofunctional Silicon Phthalocyanine Complexes" *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2975-2981 (2008).
5. 石井和之 "重原子効果を用いない効率的な一重項酸素生成" *生産研究*, **60**, 160-163 (2008).
6. R. Nakamura, K. Ishii, and K. Hashimoto "Electronic Absorption Spectra and Redox Properties of c-type Cytochromes in Living Microbes" *Angew. Chem Int. Ed.*, **48**, 1606-1608 (2009).

7. K. Ozawa and K. Ishii "Photophysical and Magnetic Properties of Magnetic Silica Gel-Supported Silicon Phthalocyanine Complexes" *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11**, 1019-1022 (2009).

8. 石井和之 "一重項酸素を生成するフタロシアニン - 固体触媒の開発" *生産研究*, **61**, 83-86 (2009).

[学会発表](計 19 件)

1. K. Ishii, M. Shiine, Y. Shimizu, S. Hoshino, H. Abe, K. Sogawa, and N. Kobayashi, "Photodecarbonylation Reactions of Ruthenium Porphyrin Complexes via stepwise two-photon excitation" 17th International Symposium on the Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds, Dublin, Ireland, June 24-28, 2007. (Oral)
2. 石井和之、菊川悠、椎根真彦、小林長夫 "ケイ素フタロシアニン担持シリカゲルの光化学" 第 20 回配位化合物の光化学討論会、平成 19 年 8 月 7~9 日、神戸. (Oral)
3. 小澤和貴、石井和之 "無機磁性体とフタロシアニン錯体の融合による新規光機能の創出" 第 20 回配位化合物の光化学討論会、平成 19 年 8 月 7~9 日、神戸. (Poster)
4. 堺尚子、石井和之 "フタロシアニン錯体の光リミッティング効果" 第 20 回配位化合物の光化学討論会、平成 19 年 8 月 7~9 日、神戸. (Poster)
5. 石井和之 "光で操るフタロシアニン錯体の機能" 第 57 回錯体化学討論会、2007 年 9 月 25 日、名古屋. (Invited)
6. K. Ishii "Photophysical Properties of the Excited Multiplet States Consisting of a Chromophore and Nitroxides" International Symposium of Electron Spin Science, 2007, November 6-11, Shizuoka, Japan. (Poster)
7. K. Ishii and K. Ozawa "Photophysical Properties of Magnetic Silica Gel-Supported Silicon Phthalocyanine Complexes" 5th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, 2008, July 6- 11, Moscow, Russia. (Invited)
8. 石井和之、中村龍平、橋本和仁 "光導波路分光法による微生物—シトクロムの酸化還元挙動観察" 第 21 回配位化合物の光化学討論会、平成 20 年 8 月 5~7 日、相模原. (Oral)
9. 小澤和貴、石井和之 "無機磁性体と磁氣的相互作用したフタロシアニンの光物性" 第 21 回配位化合物の光化学討論会、平成 20 年 8 月 5~7 日、相模原. (Poster)
10. 堺尚子、石井和之 "フタロシアニン Q 帯領域における励起状態吸収帯の解析と機能創出" 第 21 回配位化合物の光化学討論会、平成 20 年 8 月 5~7 日、相模原. (Poster)

11. K. Ishii and K. Ozawa “Excited-state dynamics and magnetic circular dichroism of silicon phthalocyanines supported on magnetic silica gels” 236th ACS National Meeting, Philadelphia, PA, U. S. A., August 17-21, 2008. (Poster)

12. 石井和之、中村龍平、橋本和仁“電子吸収スペクトルによる微生物内シトクロムCの解析” 第58回錯体化学討論会、平成20年9月20～22日、金沢。(Oral)

13. 小澤和貴・石井和之“フタロシアニン錯体-無機磁性体複合化による新規光機能”第58回錯体化学討論会、平成20年9月20～22日、金沢。(Oral)

14. 堺尚子、石井和之“フタロシアニン多量体のQ帯領域における光リミッティング効果” 第58回錯体化学討論会、平成20年9月20～22日、金沢。(Oral)

15. A. Okamoto, R. Nakamura, F. Kai, K. Ishii and K. Hashimoto “Coordination of Nitrogen Monoxide to c-Type Hemes Controls Electrochemical Activity of Shewanella loihica PV-4” PRiME 2008, Honolulu, HI, U. S. A., October 12-17, 2008. (Oral)

16. K. Ishii, Y. Kitagawa, and K. Ozawa “Control of Photochemical Properties in Phthalocyanine Complexes” Powering a Greener Future: Nanomaterials and Solar Energy Conversion [Solar'09] 2009, Jan. 10-14, Luxor, Egypt. (Invited)

17. 北川裕一、石井和之、瀬川浩司“ポルフィリンJ会合体の磁気キラル二色性”第89回日本化学会春季年会、平成21年3月27-31日、船橋。(Oral)

18. 森重樹、石井和之、中村龍平、橋本和仁“細胞の電子伝達系へのポルフィリン分子組込み” 第89回日本化学会春季年会、平成21年3月27-31日、船橋。(Oral)

19. 柴沼俊彦、石井和之、中村龍平、橋本和仁“微生物内CO-シトクロムc錯体の光電気化学” 電気化学会第76回大会、平成21年3月29日～31日、京都

〔図書〕(計 1 件)

1. 石井和之他 金属錯体の光化学、佐々木陽一、石谷治編、三共出版 (2007).

〔産業財産権〕

出願状況 (計 2 件)

名称：発光によるビタミンC検出法及び定量法

発明者：石井和之、窪謙祐、酒井康行、小森喜久男

権利者：東京大学

種類、番号：KP-12759

出願年月日：2009年3月17日

国内外の別：内

名称：微生物燃料電池

発明者：橋本和仁、石井和之、森重樹

権利者：科学技術振興機構

種類、番号：38219

出願年月日：2009年3月12日

国内外の別：外

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

第6回 ESR 夏の学校講師“励起分子のスピン化学”2008年7月27～29日、福岡

学生の受賞と報道

堺尚子 第21回配位化合物の光化学討論会・優秀ポスター賞

窪謙祐 第6回東京大学学生発明コンテスト発明大賞 (東京大学新聞2009年2月10日号にて報道)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石井 和之 (ISHII KAZUYUKI)

東京大学・生産技術研究所・准教授

研究者番号：20282022

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし