

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20号

(2019年04月)

1. はじめに

2. トピック

「高木克彦先生につきて：桃李不言下自成蹊のひと」

首都大学東京 都市環境科学研究科 井上 晴夫

4. トピック

「層状無機/色素複合材料の創製と機能発現」

島根大学 大学院自然科学研究科 環境システム科学専攻 笹井 亮

8. トピック

「自己組織化膜における有機分子の光化学」

オムロン株式会社 大谷 修

12. トピック

「高木研における層状有機無機

ハイブリッドの研究」

産業技術総合研究所 無機機能材料研究部門 伊藤 敏雄

16. トピック

「高木先生につないでいただいた“ご縁”」

新潟大学自然系 由井 樹人

24. 関連学会レポート

「井上晴夫先生のポーター賞受賞記念講演会」

由井樹人、江口美陽、高木慎介

「日本化学会第99春季年会 特別企画」

笹井 亮、高橋信行、中戸晃之

「2nd International Symposium on Chemistry of Nanomaterials」

井出裕介

- 27. 会告
- 29. 編集後記

■はじめに■

第20号は、第19号に引き続き、本研究会の立ち上げから10周年の記念号として、最初のキックオフから立ち上げに寄与された高木克彦先生の特集号となっております。

2号あわせて一つのニュースレターとして刊行いたしますので、本号には巻頭言を掲載いたしません。

■トピック■

高木克彦先生につきては： 桃李不言下自成蹊のひと

首都大学東京 都市環境科学研究科、井上晴夫

Chemist has solution!

1980 年第 1 回環太平洋化学会議 (Pacifichem 1980) が始まった際、米国化学会が作成した標語である。T-シャツに三角フラスコが描かれ大きくこの標語がプリントされていた。「化学反応」させるには、反応試薬を混ぜた際に「溶ける」ことが必要になる。「溶ける」ことは「解ける」ことにつながる。Solution は溶けた溶液、解決の両方を意味する。これはなかなか見事な標語と感心したことが今も記憶に新しい。

高木克彦先生を思う時、この「溶ける、溶かす、解ける」が自然に脳裏に浮かぶ。高木克彦先生は、「ひとのこころを溶かすひと」と著者にご紹介申し上げたい。読者の方々も実感しておられるはずだが、高木先生との相互作用では、またたく間に高木先生の素晴らしい包容力と先導性が自然にひとのこころを溶かし、より良い方向に状況が変化する。高木先生と目が合うと自然に微笑みが浮かぶことを読者の方々は経験しておられるに違いない。高木マジックというべきか。

高木先生は、酸化反応で著名な故小方芳郎教授 (名古屋大学) の薫陶を受け、有機光化学を母港として多くの独創的研究業績を上げてこられた。光化学領域では、20 世紀中葉よりそれまでの気相中の単一分子光化学から溶液中の光化学への大きい進展があった。Turro 教授が提唱した Molecular Photochemistry (分子光化学) のパラダイムが共有されて分子間の拡散衝突を前提とした速度論的光反応解析が飛躍的に進んだ。分子の目でみる光化学が定着したのだ。次の視点は、化学の究極目標の一つである「思いどおりに反応させたい」に進化するのが必然と言えよう。溶媒分子を含めて反応相手が近接する環境下ではどうなるのか？ 反応相手分子を思い通りに配置できないか？ この研究フロンティアの中で高木先生はその分野を切り拓いたパイオニアの一人である。逆ミセル界面でのカチオン性オレフィンの光二量化反応の発見を皮切りに、高木先生は独創的な視点で層状シリケート材料の持つカチオン交換機能を利用して吸着・配向させたカチオン性オレフィンの光照射により、極めて高い位置選択性でシクロダイマーが生成する事を初めて見出されている。あらかじめ分子を配置させて反応させるこの高選択的光化学反応は、従来のいわば分子が規制されることのない溶液中での光化学反応に新たな可能性を与える端緒となったものといえる。ミセル界面やポリアニオン高分子鎖にカチオン性オレフィンを互いに近接・吸着させて分子間の相互作用が可能になる距離に配置すると光反応で分子に注入された電子が次々に隣接する分子を飛び移ると同時にオレフィンの異性化を引き起こす連鎖的光電子移動・異性化反応も達成されている。驚くべきは量子収率が 100 を超えたのである。高木先生は、その後、各種のナノ層状化合物を用いて層間内にインターカレートした有機ゲスト分子の光化学反応性を立体化学の点から検討し、無機ホスト層間が新たな光化学反応や反応性制御の場としての極めてユニークな反応場を提供する事を示されている。これらの先導的な研究業績を基礎に Photochemistry in supra-molecular microenvironment (超分子系包摂環境下の光化学) と呼ぶべきパラダイムが形成されつつある。卓越した先見性である。

高木先生の学術における先導性と共に、ひとのこころを海のような広い心で受け入れて溶かす包容力に多くの科学者が魅せられている。まさに桃李不言下自成蹊（司馬遷、「史記」）のひとつと言える。

高木克彦先生は、筆者にとって最も敬愛する科学者であると共に、無二の親友である。大変誇らしく思う。

筆者紹介

井上 晴夫（いのうえ はるお）

首都大学東京都市環境科学研究科・特別先端教授

工博、1971年 東京大学大学院工学系研究科修了、都立大学助手、助教授を経て1991年同教授、2005年首都大学東京教授、都市環境科学研究科長、国際センター長、人工光合成研究センター長など。日本化学会筆頭副会長、光化学協会会長、アジア光化学会会長、日本化学連合副会長、日本学術会議連携会員、日本化学会フェローなど。戦略基礎研究（CREST/JST）、展開研究（SORST/JST）プロジェクト研究代表者、さきがけ（PRESTO/JST）研究総括、科研費新学術領域「人工光合成」代表者など 光化学協会賞、向井賞、Porter Medal などを受賞。

現在の研究分野/テーマ： 光化学、人工光合成、光機能材料化学など



■トピック■

層状無機/色素複合材料の創製と機能発現

島根大学 大学院自然科学研究科 環境システム科学専攻 笹井 亮

1. はじめに

著者と高木克彦先生の出会いは1996年に遡る。博士後期課程2年の終わりに著者は、指導教員の月向邦彦教授（タンパク質やその水和水の硬さや状態のSpecialist. 著者が水に魅かれる切欠）から「日本学術振興会特別研究員への申請を行うために、他大学のどの先生のもとで研究を続けたいか考えてきなさい」との指示を受け、当時、電気直線二色性法により粘土コロイド板状粒子上に吸着された色素の配向構造の決定に関する研究を進め粘土/色素複合体に興味をもっていた著者は、いろいろと検討した結果、電気二色性を用いた同様の研究に関する論文を出していらっしやった「山岸皓彦先生（当時、北海道大学教授）」と、層状複水酸化物層間でスチルベン¹の立体選択的光二量化反応に関する研究を進めていらっしやった「高木克彦先生（当時、名古屋大学助教授）」の2名を候補者として指導教員と相談した。月向先生の広島大学着任前の所属が名古屋大学農学部で、高木克彦先生と仲が良かったこともあり、早速連絡を取っていただいた。当時、高木克彦先生は、1997年4月より名古屋大学大学院工学研究科に新しく設置されることが決まっていた“結晶材料工学専攻”の教授として独立することが決まっており、研究室立ち上げ人員としてマンパワーは少しでも多い方がよい時期だったことと、層状複水酸化物層間でのスチルベンカルボン酸の配向構造を知りたいと思われていたこともあり、快く受け入れ教員をお引き受けいただいた。著者は高木克彦先生の主宰する研究室に、学振の特別研究員として2年5か月所属した。この2年5か月の間に、現在も研究を深化させており、本稿のタイトルでもある「層状無機/色素複合体の創製と機能発現」に関する研究の基盤を固めさせてもらうとともに、高木克彦先生のご人脈で今も懇意にさせていただいている国内外の多くの先生方（本研究会の会員の多く）や学生たちと知り合いになる縁と機会を頂き、現在に至っている。さて本稿では、高木克彦先生主宰の研究室に所属していたことに基盤を築き、現在も研究を続けている「層状無機/色素複合体」に関する研究について、その最初の成果から現在に至るまでを駆け足で紹介させていただく。

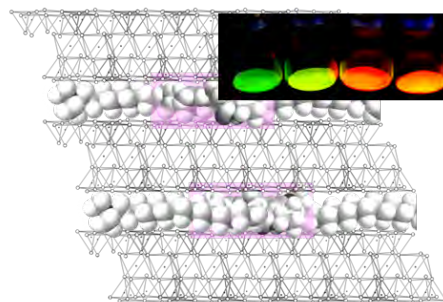


Fig. 1. Laponite-CnTMA⁺-ローダミン系色素の構造モデルと発光の様子。

2. 高発光量子収率を示す粘土/レーザー色素複合体の創製¹⁻⁷⁾

色素分子の多くは、分子間距離が近づくと会合状態を容易に形成し、本来の特性を発揮することができない。例えば色素レーザー装置では、希薄レーザー色素溶液を循環させて利用しており、これが固体化できれば色素レーザー装置の小型化などが実現できる。様々な固体化法が検討されてきたが、著者らはホストとして粘土の一種であるLaponiteを用いるだけでなく、その層間を色素同士の会合抑制のために両親媒性化合物として知られるアルキルトリメチルアンモニウム陽イオン (CnTMA⁺) で修飾した上で、色素を共存させることを考えた。様々なアルキル鎖長のCnTMA⁺を会合抑制剤として、レーザー色素としてローダミン系色素をLaponiteの層間に陽イオン交換反応を利用して複合化した試料を作製し、その発光特性を評価した。その結果、ローダミン系色素の複合化量がLaponiteの陽イオン交換容量の0.1%の場合、アルキル鎖がデシル基以上の長さであれば、発光量子収

率が約80%の単量体発光を示す複合材料が創製できることが明らかとなった。XRD, 固体NMR, FT-IRなどの分析評価の結果, 複合体はFig. 1に示すような構造が形成されていると考えることができた。さらにこのような現象は, Fig. 1の写真に示すように, ローダミン色素の種類が変わった場合でも同様に観測できたことから, イオン交換性層状無機化合物を色素の固体化ホストとして利用する場合には, 両親媒性物質などを共存させることで色素本来の特性を固体状態でも発揮できることを示すものである。実際に, 層状チタン酸塩類ーデシルトリメチルアンモニウム陽イオンーローダミン系色素複合系⁵⁾ (Ti-DTMA-Rhodamine), 層状複水酸化物ーブタンスルホン酸陰イオンーフルオロセイン複合系^{6,7)} (LDH-C4S-Fluorecein) でも, Laponiteの系と同様に色素単量体由来の発光を高発光量子収率で観測できることを明らかにしている。Laponiteーヘキサデシルトリメチルアンモニウム陽イオンーローダミン系色素複合体粉末に関しては, レーザー発振の可能性に関して試験を行い, ポンプ光強度の増大に伴う発光ピークの先鋭化が起こることも明らかにしている。

3. 層状無機/光触媒/増感色素複合体の可視光照射下での光触媒特性の発現⁸⁻¹⁰⁾

よく知られている酸化チタンなどの酸化物半導体型光触媒材料を水質浄化用に適用する場合, (1) 光触媒表面への分解対象分子の衝突確率の低さや (2) 紫外線照射下でしか触媒機能は発揮されないなどが問題となる。(1)の課題を解決するためには, 光触媒表面に分解対象分子を集めるために吸着材との複合化が報告されている。一方

(2)の課題を解決するためには, 酸化チタンの酸素サイトの一部に窒素をドーピングしたり, 光増感色素を複合化したりする方法が報告されている。これらの報告を踏まえ, 著者らは, 粘土層間に光触媒である酸化チタンナノ結晶を, さらにその層間に疎水性分子を効率よく吸着可能な吸着場を形成するために層間を両親媒性物質で修飾し, 最後に可視光下で光触媒特性が発揮されるように光増感色素を複合化することと試みた。通常, 粘土層間に酸化物ナノ粒子を析出させるためには500℃程度以上の加熱が必要となるが, 粘土はこの加熱により通常イオン交換特性を失ってしまう。そこで著者らは酸化チタンの前駆体を粘土層間に挿入した後, 水熱処理することで層間に20×5 nmの酸化チタンナノ粒子の複合化に成功した。さらにこのチタン酸ナノ粒子を層間にもつ粘土 (TiO₂-Clay) は陽イオン交換能を保持しており, 両親媒性分子であるセチルトリメチルアンモニウム陽イオン (CTMA⁺) によりその層間を修飾できることも明らかにした。このCTMA⁺で層間修飾したTiO₂-Clay (CTMA⁺-TiO₂-Clay) は, 環境ホルモン分子として

知られているビスフェノールAを吸着除去できる能力を有するとともに, 紫外線照射下で光触媒的酸化分解能を有することも明らかにできた。吸着能力と光触媒的酸化分解能力が確認できたCTMA⁺-TiO₂-Clayの光触媒能力を可視光照射下でも発現できるようにするために, 層間に光増感色素として陽イオン性Cuフタロシアニン (CuPC) をイオン交換反応により複合化させた。これにより得られた青色粉末試料 (CuPC-CTMA⁺-TiO₂-Clay) についても, 同様にビスフェノールAに対する吸着能が維持されることが明らかとなった。

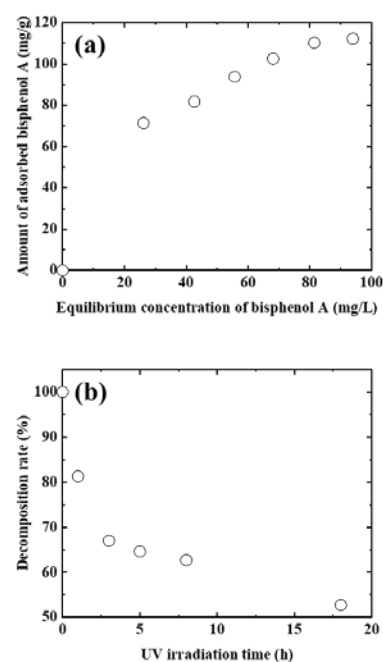


Fig. 2. (a) CTMA⁺-TiO₂-ClayのビスフェノールAに対する吸着等温線. (b) CTMA⁺-TiO₂-Clayによる紫外線照射下でのビスフェノールAの分解率の照射時間依存性.

CuPC-CTMA⁺-TiO₂-Clayに関して、同様にビスフェノールAの光触媒的分解反応実験を、紫外線照射下および可視光照射下で行った結果、CuPC-CTMA⁺-TiO₂-Clayは、紫外線照射下で81.7 mg/g-TiO₂の分解量を示すとともに、可視光照射下でも分解反応は進行し、その分解量は30.0 mg/g-TiO₂であった。さらにこの分解反応では、炭酸ガスの発生が観測されたことから、CuPC-CTMA⁺-TiO₂-Clayは可視光照射下でビスフェノールAを完全に酸化分解できる材料であることが明らかとなった。このように粘土の層間には、様々な機能を共存させることができるだけでなく、それが共栄関係を築くようにすることも可能な魅力的な空間であることが明らかとなった。

4. 層状無機/色素複合体の環境応答性の発現¹¹⁻¹⁵⁾

3. で層状無機化合物の層間に数種の機能を共存共栄させることが可能であることを示した。3. では吸着した分子を分解する空間を構築したが、吸着機能と共にそれを利用した他の機能を共存共栄させることも可能であると考えられる。そこで著者らは、吸着機能を有する層間に様々な環境や他分子との相互作用により色調や発光特性が変化する可能性のある色素を複合化することにより、大気中や水中に存在する蒸気分子やイオンを色調や発光特性変化により検知できる材料の創製を試みている。ここではいくつかの例を示す。2. で高輝度発光材料として紹介したTi-DTMA-Rhodamineは、材料が置かれている空間の乾湿変化に対して、発光の色調変化を示すことが明らかになっている (Fig. 3)。さらにTi-DTMA-Rhodamineは、湿潤条件 (相対湿度:50%以上) でアンモニア分子の

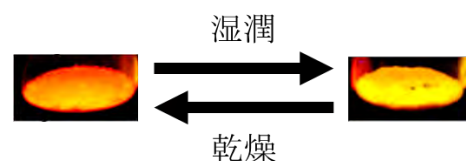


Fig. 3. Ti-DTMA-Rhodamineの乾湿による色調変化の様子。

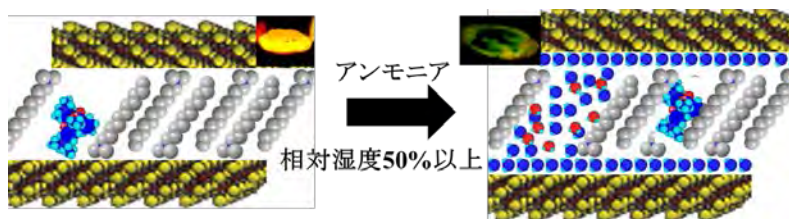


Fig. 4. Ti-DTMA-Rhodamineの相対湿度50%以上で観測されるアンモニア吸着による消光現象のメカニズムモデル。

存在に応答し、顕著な消光現象 (消光率:90%) を示した。Rhodamine系色素が塩基性条件で無極性溶媒が存在すると無発光性のラクトン体を形成することが知られている。Ti-DTMA-Rhodamineの層間はDTMAにより疎水化されていることを考慮すると、アンモニアと水分子が吸着することによりpHが上昇することにより形成されたラクトン体が安定化されるためにこのような顕著な消光現象が観測されたものと考えられる (Fig. 4)。

さらにこのTi-DTMA-Rhodamine系において、共存させる両親媒性分子としてDTMAの三つのメチル基のうち一つをベ

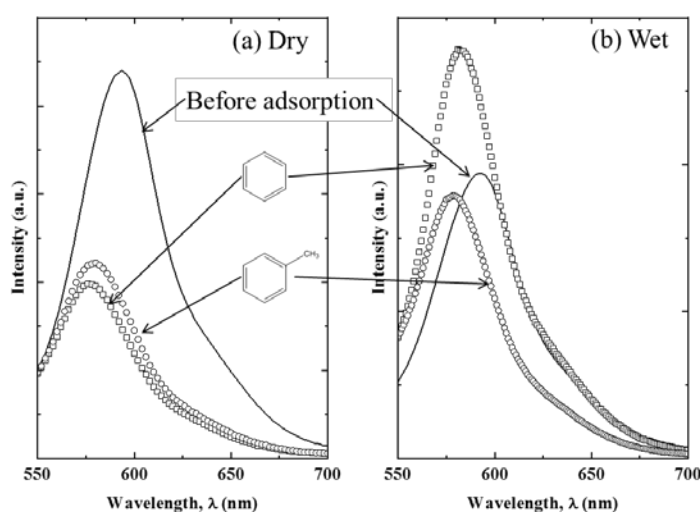


Fig. 5. Ti-BDDMA-Rhodamineの発光特性へのベンゼンおよびトルエン吸着の影響。

ンジル基に変えた分子 (BDDMA) を用いた複合体 (Ti-BDDMA-Rhodamine) は、材料周辺の乾湿に応じて大気中に存在するベンゼンとトルエンに対して異なる発光特性を示すことが明らかとなった (Fig. 5) . 水分子が吸着されていない場合には、ベンゼン・トルエン共に発光消光を引き起こしていること、Ti-BDDMA-Rhodamine の発光が湿潤状態で増強されることを考慮すると、この現象は層間のRhodamine色素周辺へのベンゼンとトルエンの配置が、水分子へのわずかな溶解度の差により変化したためと考えられる。現在詳細については鋭意調査中であるが、少なくとも水分子が単なる吸着物ではなく、材料の機能を決定する重要な物質としての役割を果たしていることを示すものであると考えている。

5. さいごに

ここまで著者が高木克彦先生に出会うことで興味をもち、現在まで研究を進めている「層状無機/色素複合体」という非常に魅力的な系について紹介した。ここに紹介したように層状無機化合物の層間は、単なる機能性分子複合の場としてではなく、様々な機能をそれぞれが共栄できる形で共存させ、それを糾合して新しく有用な機能として発出できる極めて懐の深い空間である。これはまさに高木克彦先生そのものであり、著者も高木克彦先生のような懐の深い研究者として今後も精進を続けたく強く思う次第である。

6. 参考文献

- 1) R. Sasai, N. Iyi, T. Fujita, K. Takagi, H. Itoh, *Chem. Lett.* **32**, 550-551 (2003).
- 2) R. Sasai, N. Iyi, T. Fujita, L. F. Arbeloa, M. V. Martinez, K. Takagi, H. Itoh, *Langmuir*, **20**, 4715-4719 (2004).
- 3) R. Sasai, T. Itoh, N. Iyi, K. Takagi, H. Itoh, *Chem. Lett.*, **34**, 1490-1491 (2005).
- 4) R. Sasai, T. Itoh, W. Ohmori, H. Itoh, M. Kusunoki, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 415-421 (2009).
- 5) R. Sasai, N. Iyi, H. Kusumoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **84**, 562-568 (2011).
- 6) R. Sasai, H. Miyanaga, M. Morita, *Clay Sci.*, **17**, 35-40 (2013).
- 7) Y. Date, Y. Kagawa, R. Sasai, K. Kohno, E. Hino, T. Fujii, K. Aoki, K. Oda, *Clay Sci.*, **19**, 85-90 (2015).
- 8) R. Sasai, D. Sugiyama, S. Takahashi, Z. Tong, T. Shichi, H. Itoh, K. Takagi, *J. Photochem. Photobiol. A*, **155**, 223-229 (2003).
- 9) R. Sasai, Y. Hotta, H. Itoh, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **116**, 205-211 (2008).
- 10) R. Sasai, R. Watanabe, T. Yamada, *Appl. Clay Sci.*, **93-94**, 72-77 (2014).
- 11) R. Sasai, *IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng.*, **18**, 082003 (2011).
- 12) 笹井亮, *ゼオライト*, **28**, 2-9 (2011).
- 13) R. Sasai, M. Morita, *Sensors Actuators B*, **238**, 702-705 (2016).
- 14) Y. Date, Y. Matsui, Y. Kagawa, E. Hino, T. Fujii, M. Suzuki, K. Aoki, R. Sasai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **90**, 148-153 (2017).
- 15) T. Fujimura, T. Shimada, R. Sasai, S. Takagi, *Langmuir*, **34**, 3572-3577 (2018).

著者紹介

笹井 亮 (ささい りょう)

島根大学 学術研究院 環境システム科学系・准教授

略歴：1997年広島大学大学院理学研究科博士課程後期修了，博士(理学)取得，1997-1999年日本学術振興会特別研究員PD，1999-2007年名古屋大学エコトピア科学研究所・助手，2007-2009年名古屋大学大学院工学研究科・講師，2009-2018年島根大学大学院総合理工学研究科・准教授，2018年より現職。

現在の研究分野/テーマ：層状複水酸化物の陰イオン選択性発現機構の解明と水処理への応用，陰イオン検知能を有する層状複水酸化物の創製と評価，分子・イオン検知能を有する層状無機/色素複合物質の創製およびセンサー応用，無機ナノシート上での色素の光化学過程の解明，低環境負荷型資源回収技術の研究開発



■トピックス■

自己組織化膜における有機分子の光化学

オムロン株式会社 大谷 修

1. はじめに

私は、修士から博士課程修了までの5年間、高木先生のもとで有機光化学の研究に取り組んだ。高木先生とは、夜遅くまで研究についてディスカッションさせて頂き、先生の研究に対する情熱や姿勢から研究者としてのあるべき姿など多くことを学びました。それは、研究者として自身のしっかりしたコア技術を確立しながら、特定のフィールドに固執することがなく、様々な学問と融合しながら研究を通して新たな価値創造を行うことを学びました。そのため、研究室では様々な専門をもつ先生方やポスドクの方が集まっており、多様な研究テーマがあった。研究テーマの根幹が光化学とし、有機無機ハイブリッド材料、光触媒、有機 EL、超分子科学、人工合成、電気化学、生物化学、物性物理学など多岐にわたる学問と融合したテーマに満ちあふれていた。この学問領域の広さから多くのことを学び、社会人になってから研究室での学びが役立っている。

私の学生時代の研究は、複数の分子が、水素結合、疎水性相互作用などの弱い結合で順序だった分子集合構造を形成する自己組織化膜と光化学反応との関係についてである。ここでは、大学時代に研究に取り組んだ自己組織化膜における有機分子の光化学について自己組織化膜と有機分子の光化学の概要を説明し、スチルバゾリウム分子を例にとり私が高木研究室で取り組んだ研究内容を説明していく。

2. 自己組織化膜

両親媒性製化合物は、水になじみやすいとなじみにくい部位のそれぞれの親水基と疎水基と呼ばれる部位から構成される。この両親媒性化合物は、水溶液中で疎水基と親水基のバランスからミセル、ラメラ、ベシクル、そしてガラス基板上では層状のラメラ層などの様々な自己組織化的に分子集合構造を形成することが知られている¹⁾。これらの分子集合構造が累積し、膜となったものを自己組織化膜と呼ばれている。

3. 有機分子の光化学反応

スチルバゾリウム、アゾベンゼンでは光反応として二重結合の周りで置換基の位置が入れ替わる *trans-cis* 光異性化反応としてよく知られている²⁾。この光異性化反応では分子が回転するための自由体積が必要なため、固体中で起こる *trans-cis* 異性化反応の例はごく限られている。一方で、スチルバゾリウムの光反応では、光異性化反応に加えて、2分子間による [2+2] のシクロ付加反応による光二量化反応がある³⁾。一般的に、2分子反応は、均一系である溶液では光異性化反応よりも遅いが、その反応は不均一系である固体状態では加速される。この光二量化反応では、2分子間の距離が 0.4 nm 以内であることが必要である。この分子間の距離が 0.4nm 以上になると、*trans-cis* 光異性化反応のみしか確認されない。このようにスチルバゾリウムは、分子間隔の距離に依存して光照射による生成物が特定できるため、自由体積や分子間距離を確認するためのプローブ分子として用いられる。

アゾベンゼンやスチルバゾリウムの芳香族セグメントをアルキル鎖内に導入した一本鎖型両親媒性化合物は二分子膜構造を基本とする安定な会合体を形成することが知られ、多くの研究例がある⁴⁾。これは芳香族部位間に働く π - π 相互作用によって分子間相互作用が大きくなり、分子組織化能が向上すると考えられている。しかし、

その分子集合構造と光反応との関係については、明らかにされていなかった。

今回、長鎖アルキルスチルバゾリウム *N*-methyl-4-octadecyloxystilbazolium (**C18OStz⁺X⁻**)と各種カウンターイオン (表 1) の薄膜中での分子集合構造と光化学反応との関係について検討した。なお、薄膜については、キャスト法と呼ばれるガラス基板上に試料水溶液を滴下し、蒸発させて、ラメラ層の分子集合構造が累積した自己組織化膜¹⁾を得た。

4. **C18OStz⁺X⁻**薄膜の光反応

C18OStz⁺X⁻薄膜に光照射 ($\lambda > 350\text{nm}$) を行い、その光反応性を UV-vis スペクトルにより明らかにした。光照射の経過時間とともに、350 から 400nm 付近のピークの減少し、230nm 付近のピークの増加が確認された。これはスチルバゾリウム部位の光化学変化が示唆された。この光化学現象をさらに明らかにするために、光反応後の化合物を NMR 測定と蛍光分スペクトルで詳細に分析した。(表 2)

一般的にミセル、膜、結晶中や薄膜中などでは、[2+2] 光二量化反応は励起一重項の二量体を通して構造異性体的に反応が進む。この励起一重項で二量体を形成すると、蛍光スペクトルで強いエキシマー発光が確認される。

蛍光スペクトルでカウンターイオンが benzoate と 2-, 3-hydroxybenzoates の時には、蛍光スペクトルから強いエキシマー発光が観察され、NMR 分析から *anti*-HH の光二量化体が確認された。一方、カウンターイオンが

Perchlorate、1-hydroxy-2-naphthoate と 4-hydroxybenzoate では、蛍光スペクトルからエキシマーが見られず、光二量体が確認されなかった。2 価のイオン(1,2- 1,3- 1,4-benzendicarboxylate)では、1 価のイオンと同様に強いエキシマー発光が見られた。興味深いことに、NMR 分析から *anti*-HH、*syn*-HH の光二量体がともに確認された。2 価のイオンでは、イオンの相互作用による特異的なパッキング構造を形成したと考えられる⁵⁾。

以上より、カウンターイオンを選択することにより、薄膜中での **C18OStz⁺X⁻** の光反応を制御できることを見出した。

5. **C18OStz⁺X⁻**薄膜の光化学反応と構造変化との関係

光照射による薄膜内の構造変化と光反応を明確にするために、カウンターイオンに Perchlorate と 1,3-Benzenedicarboxylate を有する **C18OStz⁺X⁻** を用いて検討した。表 2 に示すように、Perchlorate では **C18OStz⁺X⁻**

表 1 長鎖アルキルスチルバゾリウム(**C18OStz⁺X⁻**)と各種イオン

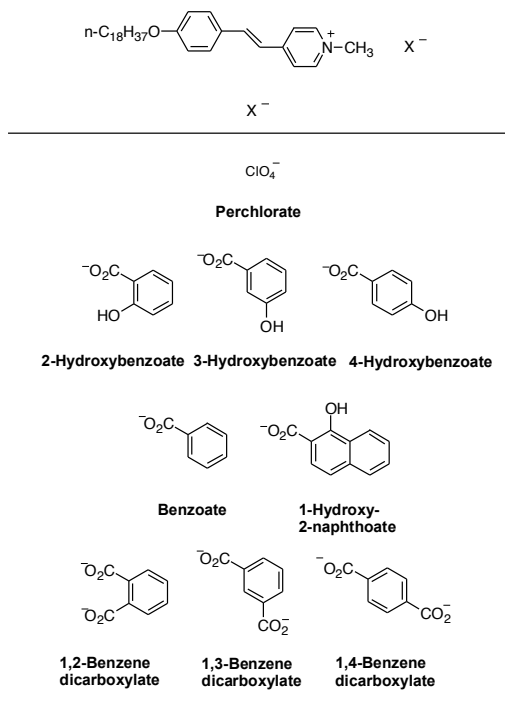


表 2 **C18OStz⁺X⁻**のカウンターイオンと光反応性との関係

X	irr. time/h	selection/mol%			
		<i>trans</i>	<i>cis</i>	<i>synHH</i>	<i>antiHH</i>
Perchlorate	10	81	19	0	0
2-Hydroxybenzoate	2	53	32	0	15
3-Hydroxybenzoate	6	69	19	0	12
4-Hydroxybenzoate	15	63	37	0	0
Benzoate	2	73	13	0	14
1-Hydroxy-2-naphthoate	2	71	29	0	0
1,2-Benzenedicarboxylate	1	53	21	13	13
1,3-Benzenedicarboxylate	1	40	32	13	15
1,4-Benzenedicarboxylate	1	62	21	8	9

薄膜が光照射により *cis* 体のみを生成し、1,3-Benzenedicarboxylate では、*cis* 体と *anti-HH* の二量体を生成した。

カウンターイオンに Perchlorate をもつ $\text{C18OSzt}^+\text{X}^-$ 薄膜の X 線回折ピークは、*trans* 体から *cis* に光反応が進んでも、(001) 回折に起因するピークの位置は変化せず、分子構造の変化は認められなかった。対照的にカウンターイオンに 1,3-Benzenedicarboxylate をもつ $\text{C18OSzt}^+\text{X}^-$ 薄膜では光照射により、光二量化反応が進み、光照射前の (001) 回折ピーク(ラメラ長: $d = 3.3\text{nm}$) が減少した。新たに低角側に $2\theta = 2^\circ$ 付近に新たなピーク(ラメラ長: $d = 4.5\text{nm}$) が確認された (図 1)。

さらに偏光 IR と UV 測定を用いた詳細に薄膜中でのアルキル鎖とスチルバゾリウム部位の基板に対する傾き角を求めると、図 2 のような集合構造を形成することがわかった。光照射前は、アルキル鎖が入れ子構造である単分子膜構造を形成したが、光照射後 ($\lambda > 350\text{nm}$) の分子集合構造は、アルキル鎖が平行に並んだ二分子膜構造へ変化した。はじめて、光二量化反応が、動的に分子集合構造を変化させる鍵になることを明らかにした。

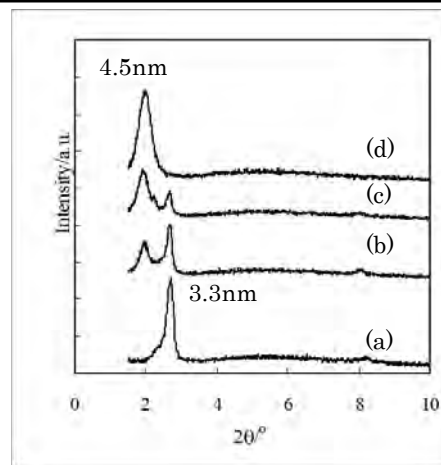


図 1 $\text{C18OSzt}^+\text{X}^-$ ($\text{X}=1,3\text{-Benzenedicarboxylate}$) 薄膜の X 線回折と光照射時間 ($\lambda > 350\text{nm}$) との関係; (a) 0 min, (b) 15 min, (c) 30 min, (d) 1 hr

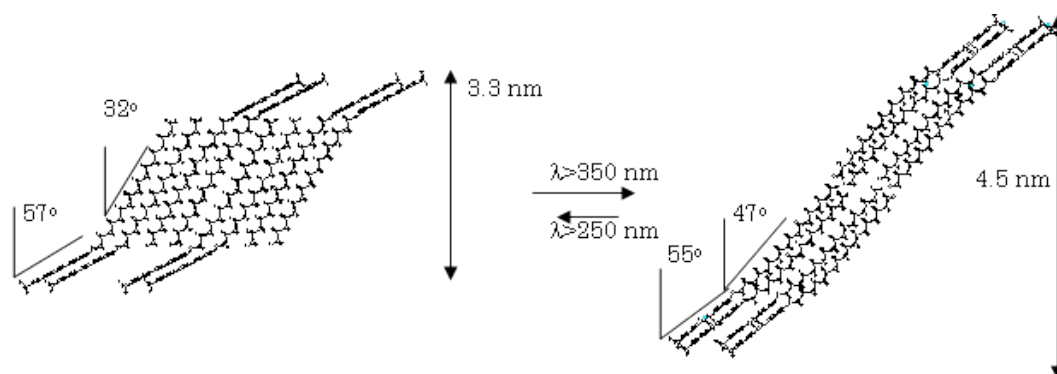


図 2 $\text{C18OSzt}^+\text{X}^-$ ($\text{X}=1,3\text{-Benzenedicarboxylate}$) の光照射による分子集合構造の変化

6. $\text{C18OSzt}^+\text{X}^-$ 薄膜の光可逆環化反応

スチルバゾリウムの二量体は光化学的可逆環化反応特性を有している。光照射 ($\lambda > 350\text{nm}$) をした薄膜に対して、シクロ環由来の吸収である 250nm 付近の光照射を行うと、シクロ環由来の吸収が減少し、*trans* 体由来する 380nm 付近のピークの増加が確認された。さらに *trans* の増加とともに、X 線回折から元の 3.3nm のピーク増加が認められた。つまり、光可逆環化反応とともに、分子集合構造も可逆的な変化されることを見出した (図 2)。

7. 最後に

私は、博士課程を修了後、豊田中央研究所の稲垣博士の下で有機無機ハイブリット型多孔質材料を研究した。その後、自社で接着剤などの電子部品に関係する材料開発してきた。このように研究開発の内容は多岐にわたるが、この根底にあるのは、先生が研究者として示されてきた、他分野と連携しながら新たな付加価値を生む

ことを常に考えて研究開発を進めてきました。今後も、高木先生の研究に対するお考えを守りながら、研究開発者として精進していきます。

参考文献

- 1) K. Ichimura, "*Photofunctional Chemistry*", Sangyou Book, Tokyo, **1993**.
- 2) H. Rau, H. Durr and H. Bouas-Laurent (eds.), "*Photochromism*", Elsevier, Amsterdam, **1990**, pp. 165.
- 3) F. Quina, D. G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 1602.
- 4) K. Ichimura, "*Photofunctional Chemistry*", Sangyou Book, Tokyo, **1993**, pp. 131-133.
- 5) O. Ohtani, H. Kato, T. Yui and Katsuhiko Takagi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 14465.

著者紹介

大谷 修（おおたに おさむ）

オムロン株式会社 エレクトロニクス&メカニカルコンポーネンツビジネスカンパニー 金型・材料センタ 材料技術部 技術専門職

略歴：2003年名古屋大学大学院工学研究科結晶材料工学専攻修了 博士（工学）取得、同年株式会社豊田中央研究所入社、

2005年より現職

現在の研究分野/テーマ：材料開発、材料の評価解析技術



■トピック■

高木研における層状有機無機ハイブリッドの研究

産業技術総合研究所 無機機能材料研究部門 伊藤敏雄

1. はじめに

私は、高木研で層状有機無機ハイブリッドの構造解析とインターカレートした物質の色調制御の研究を実施した。この研究の縁で、産総研に就職して層状有機無機ハイブリッドによるガスセンサの研究を行うことになり、この内容は以前のニュースレターで紹介させて頂いた¹⁾。今回は、高木研での思い出に触れながら、当時実施した研究内容について紹介する。

私は高木研の終盤の頃に博士の学位を取得して卒業した。その私も、高木研を卒業して早や14年程経ち40代になった。研究を行う為に研究予算を取りにくい等のマネジメント業務のウェイトが増えつつある。学生時代は、研究費用に困る事無く高い試薬も色々と購入させていただいた。その当時の高木先生のご苦勞を身をもって感じているところである。最近は実験室で手を動かすことよりも、成果報告や予算申請等、結果の取りまとめや書類作成の業務が圧倒的に多くなり、肩こり・腰痛と戦う日々が続いている。学生時代を振り返ってみると、高木先生が体調でお困りの様子を見た記憶が無い。むしろ、高木先生は物凄くタフで、例えば、高木先生が出張先で倒れて病院に運ばれたと聞いていたはずなのに、翌日の土曜日の暮れ、何事も無かったかのようにいつもと変わらぬ様子で大学に現れ、私があまりにも驚いて固まっていたところ、第一声が「えーっと、何かありましたかね？」であった、という出来事は今でも鮮明に覚えている（忘れることは無いであろう）。研究者は体が資本であるにつくづく感じる次第である。また、産総研に就職後、ポスドクや他の研究者から話を聞いていると、書き上げた論文の添削や研究のアドバイス等が、私が高木先生からご指導いただいた手厚さからあまりにも程遠いレベルであった方が結構いらっしゃるようだ。高木先生は、学生の指導に多くの時間を割いて頂いていた事を卒業してから知る。高木研で6年間高木先生にご指導いただけたという幸運に恵まれたことに感謝すると共に、高木研で学んだ研究者としてのイロハは今でも自分の研究活動に活き続けている。

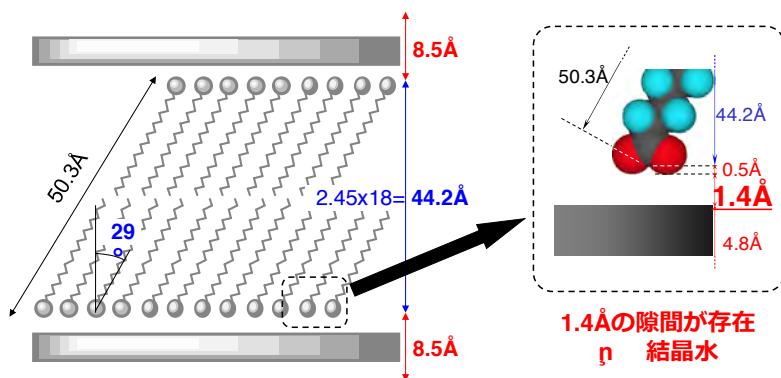


図1. 炭素数16から26までの直鎖高級脂肪酸とLDHの複合体の相関距離から求めた層状C18/LDHの断面模式図

2. ステアリン酸/LDH複合体の分子集合状態の3次元構造解析

私が高木研で初めに頂いた研究テーマは、層状複水酸化物 (LDH) にインターカレートしたステアリン酸の構造解析であった²⁾。先輩方のこれまでの研究で、高級脂肪酸は、疎水性相互作用によりLDHのアニオン交換容量 (AEC) 以上インターカレートし、ステアリン酸 (以下、C18) までの炭素数になると二分子膜の細密パッキングになるところまでは明らかにしていた。更に細かい構造まで明確にするのが私の研究テーマであった。

C18/LDHは、Cl⁻型のアニオン交換性を有するLDHと、AECに対して300%相当のC18のナトリウム塩を水中で混合し、一晚攪拌するだけで得られる。同様の方法で、炭素数16から26までの直鎖高級脂肪酸とLDHの複合体も作製した。これらをX線回折（XRD）測定で層間距離を測定し炭素数と層間距離の関係を求めたところ、炭素数(n)と層間距離(d [Å])は $d = 2.45n + 8.50$ の比例関係にあることが判明した。この傾きと切片の値から得られた情報を図1に示す。層間距離のうち、C18が占める長さは $2.45 \times 18 = 44.2$ [Å]で、LDH層を含むそれ以外は切片の8.5Åとなる。C18はオールトランス型の二分子膜であるとする、分子2本分の距離は50.3Åであるため、LDH層に対して29度傾いて配向しているものと考えられる。29度の傾きは、カルボキシル基の二重結合は共役しており、2つの酸素原子が共にLDHに接して電気的中性を保つ構造が安定になるからであろうと推察される。また、切片の値とLDH層の厚さ等から考慮すると、LDHとC18の間に1.4Åに相当する隙間が存在することになる。熱重量分析から水分子の存在を確認していることから、この空間に水分子が存在するものと考えられる。

C18/LDH分散体を円柱状のガラ

スチューブにキャストして配向膜を作製し、2次元のXRD測定を行った（図2）。配向膜の場合、縦方向と横方向への回折線が異なる。C18/LDHでは、縦方向に相関距離に由来する回折線が12次まで観察された。横方向は細密パッキングしたC18間の距離に由来するものと考えられる。これらの結果から、LDH層間でのC18の精密な構造を明らかにした。

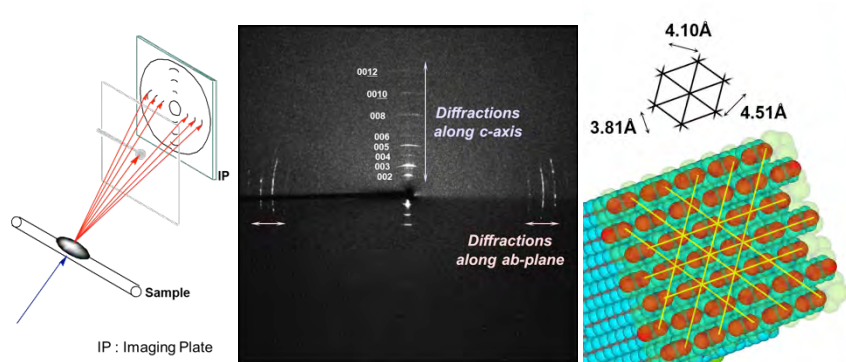


図2. 左より、円柱状のガラスチューブに作製したC18/LDH配向膜の2次元XRDの模式図、C18/LDH配向膜の2次元XRDの結果、横方向の回折線から得られたC18間の距離に基づいて作製したC18/LDHモデル（上部のLDH層を半透明にして図示）

3. LDH層間に取り込まれたジアセチレンカルボン酸のテンプレート重合

次に始めた研究テーマは、ジアセチレンカルボン酸を用いて、LDH層間でジアセチレンを重合させるものであった。当初は導電性の層状化合物を得る目的で残念ながら導電性を見出すことは出来なかったものの、ポリジアセチレンの色調変化がLDH層間で特異的に制御できる事を見出した。ただしそこに行き着く前に、ジアセチレンカルボン酸の合成にとにかく苦労した。前テーマは買った試薬を混ぜて分析する、極端に言えばそれだけである。ジアセチレンカルボン酸は、合成しなければ思うような炭素数のものが得られない。(1) 1-alkyneから1-iodoalkyneを合成し、(2) ω -bromo-1-carboxylic acidに NaC_2H を反応させ ω -alkyne-1-carboxylic acidに合成させた後、(3) 1-iodoalkyneと ω -alkyne-1-carboxylic acidをカップリング反応させることでジアセチレンカルボン酸が得られる。(2)が曲者であった。NaC₂Hは禁水なので脱水溶媒を用意し、密閉空間で2週間攪拌して合成する。その後精製を行うことになるが、酸なのでカラムクロマトグラフィーでは精製できない。そこで減圧蒸留を行ったが、ジアセチレンカルボン酸にしてから疎水性相互作用でLDH層間に密にインターカレーションさせる目的で、ある程度炭素数がある ω -tridecyn-1-oic acidを合成した際は、かなりの減圧下で高い温度にて蒸留しなければならない。最初は器具の接合が不十分で所定の圧力まで減圧できず、全く蒸留できないまま加熱しすぎて全部ター

ルにして駄目にしてしまったり、突沸して器具の内部をすべて汚染してしまい洗浄してやり直すことでロスしてしまったり、等、とにかく様々なトラブルを経験したものの（蒸留前に停止反応させるために水を少量加える際、フラスコの3つ口全てを解放せずに入れてしまい、アセチレンガスが発生した勢いで反応溶液全て噴水のように噴き出して失敗したこともあった。大事に至らず良かったのだが）、慣れてきて収率も改善された頃にはそれなりの達成感を得られたことも覚えている（成功するまで半年程掛かったと記憶している）。余談だが、最近では安全面の観点で水銀の使用が憚られるようになったが、減圧蒸留では水銀の圧力計にはよくお世話になり、使用後に水銀を取り出して洗浄も行った。良い思い出である。

まず最初に、ジアセチレンカルボン酸の炭素鎖の偶奇が与える影響について紹介する³⁾。ジアセチレンカルボン酸の分子構造は $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{m-1}\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_{n-1}\text{CO}_2\text{H}$ で、重合前はmono-[m,n]、重合後はpoly-[m,n]と表記する。mono-[13,5], mono-[13,4], mono-[10,5], mono-[10,4]をLDH層間にインターカレートしたところ、mono-[13,5]とmono-[13,4]、mono-[10,5]とmono-[10,4]は、炭素鎖が殆ど等しいため、同等の疎水性相互作用によりインターカレーション量も殆ど等しい。それにも関わらず、放射光を照射して重合させた複合体の色は、nが奇数のときは紫色を呈するのに対してnが偶数のときは黄色～橙色を示し、LDH層間から取り出した重合体をメチルエステル化したサンプルの重合度を計測するとnが奇数の方が重合度が高い。前項で、カルボキシル基の二重結合は共役しており、2つの酸素原子が共にLDHに接して電気的中性を保つ構造が安定と推察されることを示した。この制約があるとnが偶数か奇数かで、ジアセチレン基の配列が異なる（図3）。層間距離から求めたLDH層間におけるmono-[m,n]のコンホメーションの模式図を図3に示す。nが奇数のときは、ジアセチレンの重合に適する45度の傾きに近い42度で接するのに対し、nが偶数の時は程遠い傾きになる。重合度に差がある原因はジアセチレンのコンホメーションの違いによるものと考えられる。

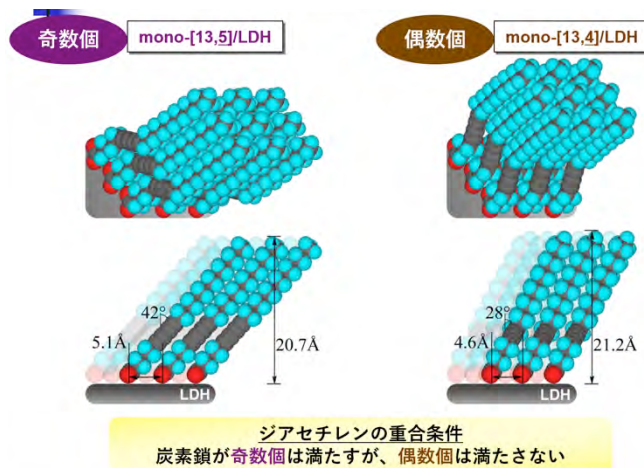


図3. LDH層間におけるmono-[m,n]のコンホメーションの模式図

次に、nは奇数で炭素鎖の異なるmono-[m,n]とLDHとの複合体について紹介する⁴⁾。mono-[16,1]、mono-[10,5]、mono-[5,11]、mono-[10,11]を用いたところ、最も炭素鎖の長いmono-[10,11]が疎水性相互作用により高いインターカレーション量を示した。放射光で重合させたpoly-[10,11]/LDHは青色を呈した。同様に、LDHにインターカレートさせずに重合させたpoly-[10,11]も青色を呈した。共に80°Cに加熱すると橙色に変化した。poly-[10,11]は室温に戻しても橙色のまま変化しない。ところが、poly-[10,11]/LDHは室温に戻すと赤紫色に変化し、80°Cと室温に繰り返し変化させると温度に追従して

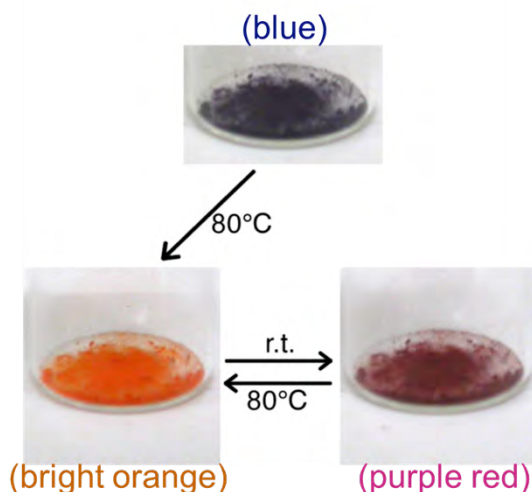


図4. poly-[10,11]/LDHの色調変化の様子

橙色と赤紫色に変化を繰り返した（図4）。ポリジアセチレンの共役性が短くなると、色調は短波長側に変化する。加熱によってポリジアセチレンのコンホメーションが乱れ、青色から橙色に変化する。poly-[10,11]/LDHの場合、poly-[10,11]がLDH層間に取り込まれていることによってコンホメーションの乱れに制約があり、室温に戻した際に一定の復元が生じて赤紫色に変化、そしてその後の繰り返し色調変化にも耐久性が得られたものと考えられる。

4. 最後に

今回は高木先生にまつわる特集号ということで、思い出話を織り交ぜながら少しでも感じた感じで執筆させていただきました。最近では専ら半導体セラミックスによるガスセンサ材料の研究とシグナルの統計解析の研究を行っており、有機無機ハイブリッドや層状材料に触れる機会が少なくなった。その為か、懐かしく感じながら本稿を執筆させていただきました。また、今回はあまり論文や記事で書かない研究の苦労話や失敗談も紹介した。有機合成で苦労されている学生の皆様の激励にでもなれば幸いです。最後に、有機合成は大変ですね。

参考文献

- 1) 伊藤敏雄、低次元系光機能材料研究会ニュースレター **9**, 8 (2015).
- 2) T. Itoh, N. Ohta, T. Shichi, T. Yui, K. Takagi, *Langmuir* **19**, 9120-9126 (2003).
- 3) T. Itoh, T. Shichi, T. Yui, K. Takagi, *Langmuir* **21**, 3217-3220 (2005)
- 4) T. Itoh, T. Shichi, T. Yui, H. Takahashi, Y. Inui, K. Takagi, *J. Phys. Chem.* **109**, 3199-3206 (2005).

著者紹介

伊藤 敏雄 （いとう としお）

産業技術総合研究所 無機機能材料研究部門・主任研究員

略歴：2000年 名古屋大学工学部化学生物工学科卒業。2005年 名古屋大学大学院工学研究科結晶材料工学専攻博士後期課程修了。博士（工学）。同年、産業技術総合研究所研究員。2013年より現職。

現在の研究分野/テーマ：呼気中VOC濃度計測に向けた半導体式センサの開発、低酸素濃度を計測する半導体式センサの開発、ガスセンサシグナルの機械学習の他、これまで主に、シックハウス対策に向けた低濃度VOCセンサの研究開発、VOC検知器評価法の国際標準化事業に従事。



■トピック■

高木先生につないでいただいた“ご縁”

新潟大学自然系 由井 樹人

1. はじめに

低次元系光機能材料研究会の発足10周年記念行事の一環として、二号に渡る高木克彦先生特集号を無事に発刊することができました。大変お忙しい中、特集号にご寄稿いただいた先生方をはじめ、ご協力いただいた方々に深く御礼申し上げます。特集号第1号、笹井編集長の巻頭言および筆者の編集後記にありますように、高木先生がつないでこられた多くの“縁”を感じていただける特集号になったと思っております。本特集号のように、学術論文とは趣を異にする文章を書かせて頂く機会はあまりないので、高木先生に繋いでいただいたご縁について個人的な体験を綴らせて頂きたいと思います。なお、記録と（特に！）記憶が曖昧な点多々ございますので、不正確な点はご容赦いただけたら幸いです。

2. 学部生から学位取得まで

文末に記載しているように、筆者の公的な経歴において高木研究室に所属していたのは2003年4月から2005年12月の2年8ヶ月と極めて短い。しかし、高木先生からのご指導は、筆者が研究者としてのスタート切った卒業研究の時から始まっている。

筆者は、物理化学・量子化学に興味があったため、当時は物理化学研究室と呼ばれていた井上晴夫先生(都立大学)の研究室の門戸を叩くことを決心した。井上先生は、寿命の短い光反応において化学反応場が極めて重要であることを明確に意識されており、ミセルやベシクルなどの分子集合体を用いた光化学反応場についても研究をされていた。一方で、高木先生も分子集合体を光反応場と研究されており¹⁻³⁾、分子集合体表面で芳香族オレフィン類の光異性化反応が著しく促進される現象¹⁾をはじめ、様々な興味深い系を見出されている。高木先生と井上先生の間で何らかの相互作用が機能したと筆者は想像している。井上先生は、単純な炭化水素系の分子集合体ではなく炭化フッ素基の特性、とりわけ弱い分子間相互作用に注目し、様々な多フッ素化界面活性の合成と分子集合体特性について極めてユニークな研究を展開されていた⁴⁻⁶⁾。これらの多フッ素化界面活性剤は、その分子集合体表面で水相とも有機相とも異なる炭化フッ素相と呼ぶべき特徴的な化学環境を構築することが分かっていた。粘土化合物を用いることで、この表面フッ素相を広大な二次元平面へと展開できれば、極めてユニークな化学反応場となりうるというのが、井上先生のご発想であった。この粘土を用いるという発想も、高木先生・宇佐美先生・志知博士が行われてきた粘土層間における芳香族オレフィン類の選択光2量化反応⁷⁻¹⁰⁾に刺激を受けられたからであろう。ともかく、最初のテーマ説明の際に「フッ素の林を作るのです！」と力説された井上先生の言葉は、今でも印象に残っている。

このような状況の中で卒業研究をスタートしたが、筆者の能力不足で界面活性の合成に手間取り、合成の目処が付いたのは卒研発表を目前にした正月明けになってしまった。また、いざ粘土との複合化を行おうとしたものの、当時の井上研では粘土はおろか無機固体を扱った経験が皆無であり、試料の入手法、具体的な実験手法、解析方法などのノウハウが無く、基本的な層間化合物のXRDプロファイルの読み方すら不明瞭な状態であった。そのため、井上先生を介して高木先生と志知先生に試料を送って頂くと共に具体的な実験手法や解析手

法などをご指導頂くことで、なんとか卒研を乗り切ることができた。

まさに逃げ切ったという表現がふさわしいほどギリギリ状態の卒研であったが、その後の検討を経て次に示すように極めて興味深い結果を得ることができた(図 1)^{11, 12}。(i) 界面活性の吸着量増加に伴い粘土の層間距離が拡大する、(ii) 多フッ素化界面活性の吸着量が粘土のイオン交換容量(CEC)と当量のときに二分子膜構造を形成する、(iii) 多フッ素化界面活性剤の最大取り込み量は CEC 換算で約 440%であるが 100~440% vs. CEC の間で層間距離は変化しない、(iv) 粘土の表面積・イオン交換容量・吸着分子断面の相関関係が定量的に説明可能である。これらの結果を総合すると、吸着量が 100% vs. CEC で複合体の基本構造が決まるが、粘土層空間には十分な余剰面積があるため、活性剤が細密充填されるまで吸着が可能であると考えられる。逆にいうと、100~440% vs. CEC までの吸着量では、分子サイズ程度のフッ素化された空間が複合体層間に存在することを示してい

る(図 1b.)。このようなフッ素化された空隙空間はまさに光反応場として最適であり、これら複合体の構造解析と化学反応場特性の解明が筆者の大学院における研究テーマとなった^{12, 13}。また当時、(iv)に示す層表面積と吸着分子との立体的な相関関係は、山岸先生が提唱されたラセミ的吸着など一部の例を除き、ほとんど議論されてこなかった。粘土が極めて均質かつ秩序だった構造を有する材料であることを明示できたのは極めて有用な結果である。これらの結果をもとに、当時井上研に在籍されていた高木慎介先生および江口美陽博士が Size Matching Effect^{14, 15}および Size Matching Rule¹⁶を見出されている。

大学院在籍時には、高木先生と井上先生が提案された日米連携プログラムにより、1997 年に Dr. L. A. Lucia、1999 年に Dr. S. R. Uppilli がそれぞれ来日され、高木研の PD であった笹井亮先生と筆者が、それぞれの大学滞在中のお世話を仰せつかった。Dr. Lucia は、フッ素系界面活性剤/粘土複合体中に共存させたアニオン性ポルフィリンの会合が著しく促進される現象を見出し、笹井先生が得意とされていた直線二色性分光¹⁷により会合挙動を明らかにすることができた^{18, 19}。Dr. Uppilli は、Rose Bengal の光分解を用いた反応場特性²⁰や IR の二色性分光を担当され、こちらも論文を出版することができた。筆者も日米連携プログラムを利用して、1997 年末にロスアラモスで行われた国際会議に同行させて頂く機会をいただき、ここで初めて高木先生、志知先生、宇佐美先生と直接お会いすることとなった。初めてお会いした高木先生の印象は、筆者が聞いていた噂(後述)とは全く異なり、大いに驚いた覚えがある。

詳細は失念してしまっているが、1999 年ころ分子研で行われたインターカレーション関連の国際学会に参加する機会をいただき、その足で改装中であつた高木先生の研究室にお邪魔させて頂いた。笹井先生と直接お会いしたのは、この時だったと記憶している¹⁸。この学会では、粘土に限らず多くの層間化合物の研究発表が行

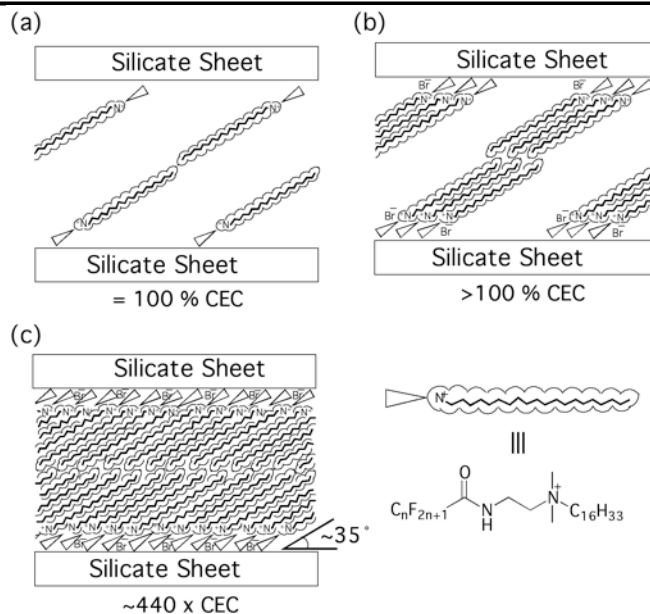


図 1 多フッ素化界面活性剤の吸着量が異なるフッ素化活性剤/粘土複合体の模式図：(a) CEC と等量吸着；(b) CEC 以上の吸着；(c) CEC に対し~440%吸着（飽和吸着状態）。(a)および(b)の状態では、層間に多フッ素化されたナノ空孔が存在し、界面活性剤の吸着量を制御することで空孔サイズを変化させることが可能である。文献 11 を改定して掲載。

われていた。中でも井上先生は、 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ を中心とする層状半導体に興味を持たれたようで、帰京して程なく層状半導体を用いた研究をスタートされている²¹⁾。同時期に高木先生も層状半導体に関するテーマを始められており²²⁻²⁴⁾、またもや高木先生-井上先生間で何らかの相互作用が発生したと想像される。後述するように、筆者が高木研に移動してから現在までの主要研究テーマは層状半導体であり、ここでも不思議な縁を体感することとなった。

完全な余談であるが、当時井上研での噂では、高木先生が非常に怖い先生と恐れられていた。原因の一旦は、高木先生の近影であるとは間違い無いのだが、撮影に立ち会った伊藤敏雄博士の話では、威厳を持たせるためわざと怖い顔をされて撮影に臨まれたそうである。我々は、見事に高木先生の術中にはまっていたことになる。

3. 高木研究室

上記の縁もあり 2003 年春、高木先生の研究室に、大学初の任期制助手としてお世話になることとなった。私の着任前から高木先生は、藤島昭先生が代表の特定領域「光機能界面」の班長および佐々木高義先生が代表である CREST の分担をされていた。特定領域では、合同会議が頻繁に行われており、光に関わる非常に多くの先生方とお知り合いになる機会をいただいた。また、川俣会長を始めとする本会の初期主要メンバーの先生方とお知り合いになったのもこれらの機会である。CREST では、佐々木先生をはじめ、福嶋喜章先生（豊田中研）、山岸皓彦先生・佐藤久子先生（東大）、芳賀正明先生（中央大）など、著名な先生方と議論や共同研究を行うことができた。これらのプロジェクトを通じてお世話になった先生方との交流は、筆者にとって大きな財産となっている。

在職中の主要研究テーマは、佐々木先生が開発された単層剥離層状酸化チタン（チタニアナノシート: TNS）を用いた光機能性材料の開発である。

光誘起レドックス反応では、レドックス活性な分子の傾斜的な配列が重要であるが、これを均一・分散溶液系で達成するのは非常に困難である。そこで固体膜を用いた活性種の傾斜的配列を着想し、異なる界面特性を有するナノ構造材料の膜化と積層化を行った。材料の一つは、メソポーラスシリカ(MPS)であり、小川誠先生（早稲田）の研究室にお邪魔して成膜のノウハウを伝授して頂き、カチオン性のポルフィリンを細孔内に選択的に導入することが可能となった²⁵⁾。二つ目は、TNS でありオリジナルの手法で成膜した TNS 膜の層間にメチルビロゲンが選択的に取り込まれることを見出していた²⁶⁾。これらの膜を積層させることで、MPS と TNS それぞれのナノ空間に増感剤となりうるポルフィリンと電子受容体となるビオロゲンをそれぞれ分離配置することに成功した^{25, 27)}。TNS のバンドギャップに相当する紫外光を照射したところ、ポルフィリンの酸化と思われる脱色とビオロゲンの還元に伴う着色が確認された^{28, 29)}。極めて興味

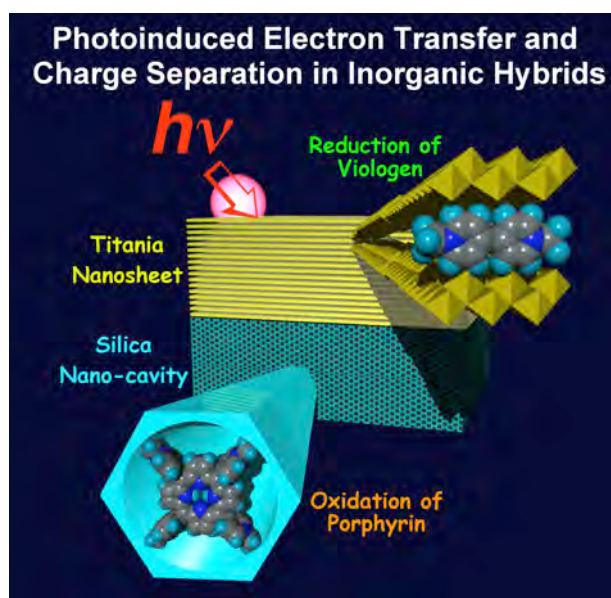


図 2. メソポーラスシリカ(MPS)とチタニアナノシート(TNS)からなる積層膜の構造構造；MPS 細孔内にポルフィリンが TNS 層間にビオロゲンがそれぞれ選択的に取り込まれている。光照射に伴い、ポルフィリンの酸化とビオロゲンの還元が同時に観測された。文献 28 を改定して掲載。

深いことに、一連の反応は可逆であり、大気下に静置しておくで始状態へと徐々に回復することも確認された³⁰⁾。これらおよび補足的な実験結果から^{27, 31-33)}、MPS/TNSの界面で光誘起電子移動と電荷分離が進行し、暗所・空気下で始状態に戻る長寿命な電荷分離系が構築できたと考えている(図2)。

上記の手法には異なるアプローチで様々な光機能性分子の三次元的積層にも挑戦した。中でもLDHのナノシートを鋳型材料として着目し、光機能性低分子化合物のlayer-by-layer (LbL)積層を試みた。LbL法は、基板を高分子電解質に浸漬した後に、反対電荷を有する高分子電解質に再浸漬する操作を交互に繰り返すことで、二種の高分子が交互に単分子積層した膜を作成する手法である。佐々木先生は、従来高分子の積層に用いられてきたLbL法を無機ナノシートに展開することに成功されていた³⁴⁻³⁶⁾。しかし、ナノシートと反対電荷を有する物質としては依然としてポリイオン性的高分子またはナノシートが必要であった。高木先生は、強固かつ均質な電荷分布を有するLDHナノシートであれば非高分子系化合物でもLbL積層可能であると考えられた。ただし低分子であっても多価のイオンの方が有効であると予想されたため、4価の陰イオン性色素であるアニオン性ポルフィリン(TCPP⁴⁻)およびピレン誘導体(PTSA⁴⁻)とLDHの交互積層に挑戦した。これらの検討は、当時4年生であった亀山達矢先生との共同作業であり³⁷⁾、高木先生の狙い通りポルフィリンやピレンなどの低分子化合物であってもLbL積層が可能であることがわかった。そこで、PTSA⁴⁻とTCPP⁴⁻がLDHを介して3層ずつ交互に積層した交互積層膜を作成し(図3a)、PTSA⁴⁻からTCPP⁴⁻へのエネルギー移動を検討した。エネルギー受容体であるTCPP⁴⁻が存在しないPTSA⁴⁻単独膜では、PTSA⁴⁻のエキシマー発光が明瞭に観測されるのに対して(図3b実線)、交互積層膜ではPTSA⁴⁻由来の発光はほとんど観測されなかった(図3b点線)。これらの結果は、LDH層を介してもエネルギー移動が十分に進行していることを示している。さらに複数の光機能性分子の積層順序などを変えることで、任意の構造単位を有する三次元積層膜を構築可能であることを報告した。

高木研在籍時には、本特集号にご寄稿いただいた方だけでも、鳥本司先生^{27, 29, 31, 32, 37)}、伊藤博士^{38, 39)}、大谷修博士⁴⁰⁻⁴²⁾、服部剛博士^{26, 43, 44)}、亀山先生³⁷⁾と一緒に仕事をすることができた。これら共著論文の全てを網羅することは不可能なので、代表的な論文引用にとどめたい。

4. 東京工業大学

名古屋大学を退職後、いろいろ悩んだ末に民間企業に就職したが、やはり自由な研究がやりたく大学に戻ることを考え始めた。アカデミックに戻るのは非常に苦労したが、石谷治先生(東工大)が参画されていた稲垣

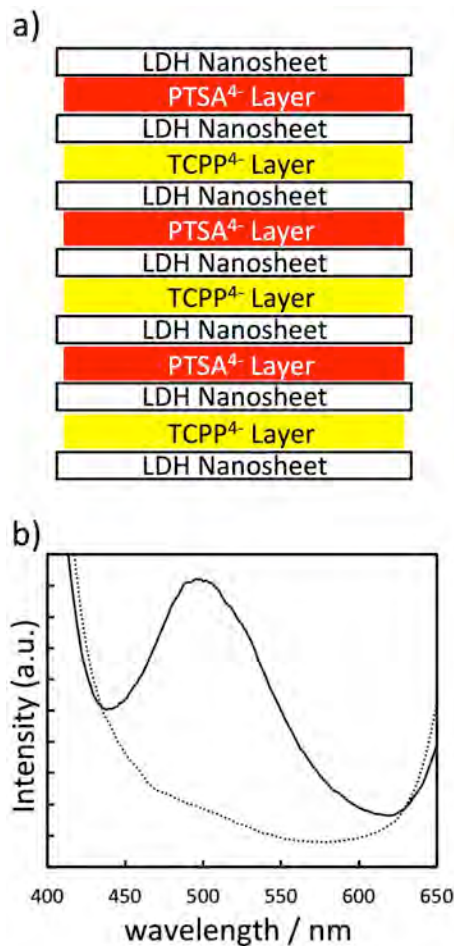


図3 (a) LDHを鋳型した二種のアニオン性色素(TCPP⁴⁻ and PTSA⁴⁻)交互積層膜の模式図。(b) 複合膜の発光スペクトル; PTSA⁴⁻単独膜(実線)およびTCPP⁴⁻およびPTSA⁴⁻交互積層膜(点線)。文献37を改定して掲載。

伸二先生の CREST プロジェクト特任助教として採用していただくこととなった。石谷先生とは、高木先生が参画されていた井上先生の CREST での縁で、稲垣先生とは先の CREST を通じた豊田中研との縁で、それぞれ私をご存知いただいたのが採用の大きなきっかけとなり、ここでも高木先生が繋いでくださった縁を感じる。東工大では、稲垣先生が開発されたメソポーラス有機シリカ^{45, 46)}と石谷先生が開発されている金属錯体⁴⁷⁾とをハイブリッドした、光捕集型 CO₂還元触媒の開発であり⁴⁸⁻⁵⁰⁾、高木研究室での光化学および無機構造解析の経験が大いに役に立った。ページの都合上、詳細は割愛するので、ご興味のある方は引用文献をご参照いただきたい。

5. 現在

層状化合物の層間またはナノシートの層表面を用いた光機能性材料の創成を目指し研究を行っており、代表的な成果を紹介させていただく。

粘土ナノシート表面での反応加速：光反応は、短寿命な光励起状態から、その反応が進行するため、分子間の距離や立体配置がその効率に強く影響を与える。高木慎介先生らが見出した **Size-matching effect** を参考に、粘土ナノシート上におけるカチオン性ピレン誘導体から tris(bipyridine)ruthenium(II) ($\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$) へのエネルギー移動反応を検討した(図 4 上段)⁵¹⁻⁵³⁾。エネルギー受容体である $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ の添加により、ピレン誘導体の発光が顕著に消光されると同時に $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ からの発光が観測されたことから、ナノシート表面でエネルギー移動反応が進行することを確認した。ピレンの消光挙動を Stern-Volmer 解析したところ、不均一系にも関わらず Stern-Volmer プロットは消光剤 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 濃度に対して良好な直線関係を示した。エネルギー供与体・受容体の 2 分子が、粘土表面に固定化されているにも関わらず、動的消光に類似した消光挙動を示すことは大変興味深い。カチオン性ピレンを改良⁵⁴⁾することで、エネルギー供与体/受容体比=2 と受容体が希薄な条件においても、ほぼ定量的な消光が観測され(図 4 下段)、見かけの消光速度定数を $\sim 10^{17} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と見積もった⁵³⁾。この速度定数は、均一溶液中の拡散律速速度定数よりも 7 桁以上高い。一方、均一溶液中を仮定した Stern-Volmer 解析を本系に適用するのは問題があることは筆者らも認識しているため、見かけの消光速度定数と表現している。ただし、本実験条件下における $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 濃度は $2 \mu\text{mol L}^{-1}$ 以下であり、水溶液中では数ナノ秒の寿命しか有さないピレン誘導体を実効的に消光することができない消光剤濃度である点は強調しておきたい。何れにしても、単純な溶液中や固体表面とは異なるダイナミクスが進行していることが予想され、現在これらのダイナミクスに関して観測を行なっている。

金属ナノ粒子の層間合成：金属ナノ粒子は、局在表面プラズモン共鳴に起因する特徴的な呈色を示し、新た

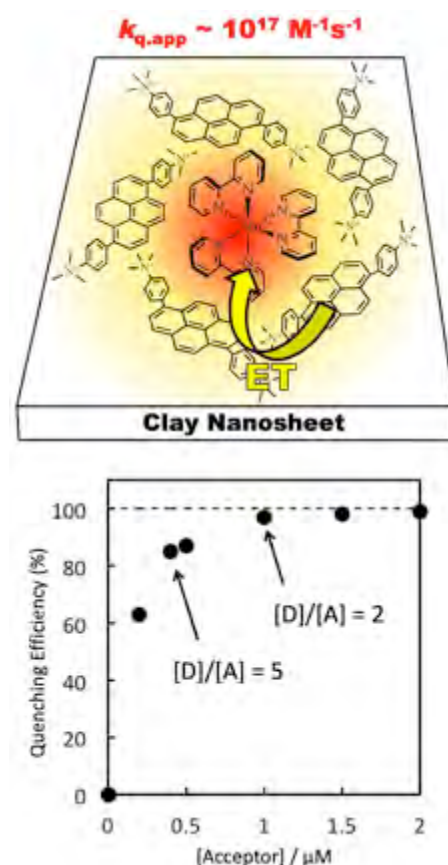


図 4. 上段) 粘土ナノシート表面でのカチオン性ピレン誘導体から $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ へのエネルギー移動の模式図、(下段) エネルギー受容体濃度と消光効率の関係。文献 53 を改定して掲載。

な色材や光触媒として多くの検討がなされている。金属ナノ粒子の吸収/散乱挙動は、粒子の形状や粒子間距離に強く影響を受ける。筆者らは、二次元的に構造制限された層空間でナノ粒子を合成することで特異的な色調を有する材料創成を期待した⁵⁵⁻⁵⁷⁾。TNS を再積層した透明膜の層間イオンを銀イオンに交換した後に、TNS の光触媒作用を用いて層間の銀イオンを還元することを試みた⁵⁷⁾。TNS のバンドギャップに相当する紫外光を照射したところ、始状態では透明だった膜が青く着色したことから、銀イオンの還元が示唆された(図 5 挿入図)。実際に、TEM を始めとする各種分析で結晶性の金属銀が生成していることを確認している。極めて興味深いことに、前述の手法で得られた複合膜は、非常に幅広い波長領域で光学応答を有しており、 $> 2300 \text{ nm}$ という極めて長波長な近赤外領域にも光学応答を示した(図 5)。さらに本材料は、可視光応答型の光触媒として機能することを確認している。

光機能性分子の三次元積層:高木先生のご指導のもとで見出した、LDH を鋳型とする光機能性低分子化合物の LbL 積層³⁷⁾に関して、新学術領域「複合アニオン」のご支援を頂き、系の拡張や新規展開を行なっている。名古屋大学在籍時には、4 価の色素しか LbL 積層を行なっていないが、より広範囲の化学種への応用が極めて重要である。そのため、2 価のアニオン性ジフェニルアントラセン誘導体 DCDPA²⁻をモデル分子(図 6a)とし、DCDPA²⁻の LbL 積層を行なったところ、DCDPA²⁻のような 2 価アニオン性の分子であっても問題なく LbL 積層が可能であることが分かった。得られた膜は、室内灯下では未処理の石英基板と全く区別がつかないほどの透明性と均質性を有しているが、紫外光下では強い発光を示したことから(図 6b)、発光性膜としての応用展開が期待される。一方で、膜の微細構造と光機能の相関を明らかにすることが極めて重要である。しかし、LbL 法で得られる膜は、数分子層程度の膜厚しか無いと同時に、微視的には乱れや分布が存在

する構造であるため、従来の X 線構造解析の適応は困難であった。そこで、斜入射小角 X 線散乱法による構造解析を行ったところ、PTSA⁴⁻/LDH では明瞭な散乱プロファイルが得られたことから、PTSA⁴⁻は層間である程度の組織構造を有していることが示唆された。これらの結果は多くの未発表データを含んでおり、詳細は記載できないため、今後の報告に期待していただきたい。

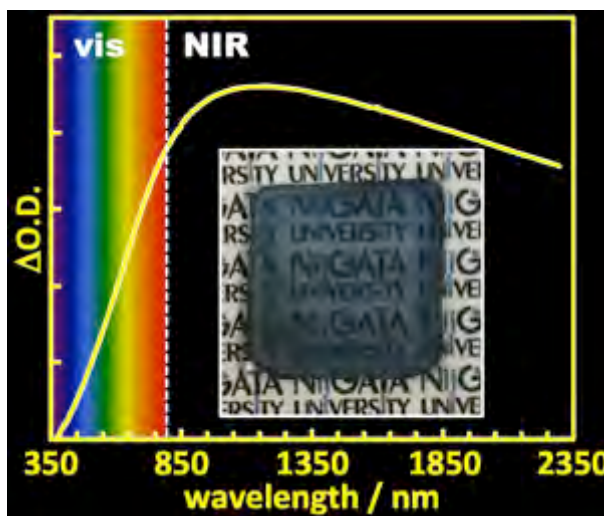


図 5. TNS 薄膜中に挿入した銀イオンを光還元した複合体の Extinction スペクトルと膜の写真(挿入図)。文献 57 を改定して掲載。

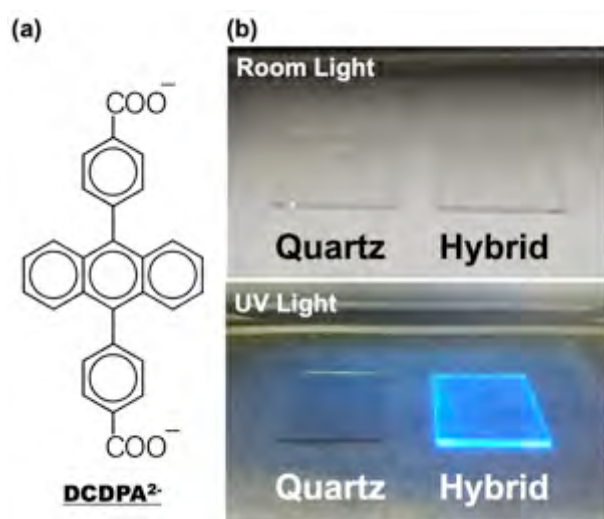


図 6 (a) DCDPA²⁻の化学構造。(b)未処理石英基板および DCDPA²⁻/LDH 積層膜の写真；室内灯下(上段)、ブラックライト下(下段)。

6. 最後に

本研究会の発足に象徴されるように、今や層間化合物は立派な機能性材料として認知されている。しかし、筆者らが研究を始めた 20 年前であっても、粘土を始めとする層間化合物は、正体不明の汚い物質として捉える研究者が多かった。実際、学会発表でも某先生から「泥と石鹸混ぜて、そこに光あてて、どないするねん？」とのコメントを頂戴している（今考え直すと、普段から厳しい某先生なりの激励だったのかもしれないが、、、、）。たかだか 15～20 年前であっても、このような状況であったのだから、高木先生や山岸先生ら先人のご苦勞と努力は測りしれないだろう。このような環境であっても、素晴らしいご研究を継続し“縁”を繋いでこられた高木先生のおかげで、無能・無力な筆者であってもなんとかアカデミアで研究を続けることができています。この場を借りて、深く深く感謝申し上げたい。

参考文献

- 1) Takagi, K., Aoshima, K., Sawaki, Y. and Iwamura, H., *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 47 (1985).
- 2) Takagi, K., Suddaby, B. R., Vadas, S. L., Backer, C. A. and Whitten, D. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 7865 (1986).
- 3) Takagi, K., Miyake, N., Nakamura, E., Usami, H., Sawaki, Y. and Iwamura, H., *J. Chem. Soc.; Faraday Trans. I*, **84**, 3475 (1988).
- 4) Kameo, Y., Takahashi, S., Krieg-Kowald, M., Ohmachi, T., Takagi, S. and Inoue, H., *J. Phys. Chem. B*, **103**, 9562 (1999).
- 5) Kusaka, H., Uno, M., Krieg-Kowald, M., Ohmachi, T., Kidokoro, S., Yui, T., Takagi, S. and Inoue, H., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 3135 (1999).
- 6) Nagashima, M., Tsukamoto, T., Shimada, T., Tryk, D. A., Takagi, S. and Inoue, H., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **87**, 1273 (2014).
- 7) Takagi, K., Usami, H., Fukaya, H. and Sawaki, Y., *J. Chem. Soc.; Chem. Commun.*, 1174 (1989).
- 8) Usami, H., Takagi, K. and Sawaki, Y., *J. Chem. Soc.; Perkin Trans. 2*, 1723 (1990).
- 9) Takagi, K., Usami, H., Shiichi, T. and Sawaki, Y., *Mol. Cryst. Liquid Cryst*, **216**, 633 (1992).
- 10) Takagi, K., Shichi, T., Usami, H. and Sawaki, Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 4339 (1993).
- 11) Yui, T., Yoshida, H., Tachibana, H., Tryk, D. A. and Inoue, H., *Langmuir*, **18**, 891 (2002).
- 12) Yui, T., Fujii, S., Matsubara, K., Sasai, R., Tachibana, H., Yoshida, H., Takagi, K. and Inoue, H., *Langmuir*, **29**, 10705 (2013).
- 13) Yui, T., Takagi, K. and Inoue, H., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **363**, 61 (2018).
- 14) Takagi, S., Shimada, T., Yui, T. and Inoue, H., *Chem. Lett.*, **30**, 128 (2001).
- 15) Takagi, S., Shimada, T., Eguchi, M., Yui, T., Yoshida, H., Tryk, D. A. and Inoue, H., *Langmuir*, **18**, 2265 (2002).
- 16) Eguchi, M., Takagi, S., Tachibana, H. and Inoue, H., *J. Phys. Chem. Solids*, **65**, 403 (2004).
- 17) Sasai, R., Shin'ya, N., Shichi, T., Takagi, K. and Gekko, K., *Langmuir*, **15**, 413 (1999).
- 18) Matsuoka, R., Yui, T., Sasai, R., Takagi, K. and Inoue, H., *Mol. Cryst. Liquid Cryst*, **341**, 333 (2000).
- 19) Lucia, L. A., Yui, T., Sasai, R., Takagi, S., Takagi, K., Yoshida, H., Whitten, D. G. and Inoue, H., *J. Phys. Chem. B*, **107**, 3789 (2003).
- 20) Yui, T., Uppili, S. R., Shimada, T., Tryk, D. A., Yoshida, H. and Inoue, H., *Langmuir*, **18**, 4232 (2002).
- 21) Yamaguchi, Y., Yui, T., Takagi, S., Shimada, T. and Inoue, H., *Chem. Lett.*, **30**, 644 (2001).
- 22) Tong, Z. W., Shichi, T., Kasuga, Y. and Takagi, K., *Chem. Lett.*, 1206 (2002).
- 23) Tong, Z. W., Shichi, T., Oshika, K. and Takagi, K., *Chem. Lett.*, 876 (2002).
- 24) Tong, Z. W., Shichi, T. and Takagi, K., *J. Phys. Chem. B*, **106**, 13306 (2002).
- 25) Yui, T., Tsuchino, T., Itoh, T., Ogawa, M., Fukushima, Y. and Takagi, K., *Langmuir*, **21**, 2644 (2005).
- 26) Yui, T., Mori, Y., Tsuchino, T., Itoh, T., Hattori, T., Fukushima, Y. and Takagi, K., *Chem. Mater.*, **17**, 206 (2005).
- 27) Yui, T., Kajino, T., Tsuchino, T., Okazaki, K.-i., Torimoto, T., Fukushima, Y. and Takagi, K., *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **32**, 449 (2007).
- 28) Yui, T., Tsuchino, T., Akatsuka, K., Yamauchi, A., Kobayashi, Y., Hattori, T., Haga, M. A. and Takagi, K., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **79**, 386 (2006).

- 29) Yui, T., Kobayashi, Y., Yamada, Y., Tsuchino, T., Yano, K., Kajino, T., Fukushima, Y., Torimoto, T., Inoue, H. and Takagi, K., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8**, 4585 (2006).
- 30) Yui, T., Tsuchino, T., Mino, H., Kajino, T., Itoh, S., Fukushima, Y. and Takagi, K., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **82**, 914 (2009).
- 31) Hirano, T., Yui, T., Okazaki, K. I., Kajino, T., Fukushima, Y., Inoue, H., Torimoto, T. and Takagi, K., *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **9**, 495 (2009).
- 32) Yui, T., Hirano, T., Okazaki, K.-i., Inoue, H., Torimoto, T. and Takagi, K., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **207**, 135 (2009).
- 33) Tachikawa, T., Yui, T., Fujitsuka, M., Takagi, K. and Majima, T., *Chem. Lett.*, **34**, 1522 (2005).
- 34) Sasaki, T., Ebina, Y., Tanaka, T., Harada, M., Watanabe, M. and Decher, G., *Chem. Mater.*, **13**, 4661 (2001).
- 35) Li, L., Ma, R. Z., Ebina, Y., Iyi, N. and Sasaki, T., *Chem. Mater.*, **17**, 4386 (2005).
- 36) Sasaki, T., *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **115**, 9 (2007).
- 37) Yui, T., Kameyama, T., Sasaki, T., Torimoto, T. and Takagi, K., *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **11**, 428 (2007).
- 38) Itoh, T., Ohta, N., Shichi, T., Yui, T. and Takagi, K., *Langmuir*, **19**, 9120 (2003).
- 39) Itoh, T., Shichi, T., Yui, T. and Takagi, K., *Langmuir*, **21**, 3217 (2005).
- 40) Ohtani, O., Furukawa, T., Sasai, R., Hayashi, E., Shichi, T., Yui, T. and Takagi, K., *J. Mater. Chem.*, **14**, 196 (2004).
- 41) Ohtani, O., Kato, H., Yui, T. and Takagi, K., *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 14465 (2003).
- 42) Ohtani, O., Itoh, T., Monna, Y., Sasai, R., Shichi, T., Yui, T. and Takagi, K., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **78**, 698 (2005).
- 43) Hattori, T., Sugito, Y., Yui, T. and Takagi, K., *Chem. Lett.*, **34**, 1074 (2005).
- 44) Hattori, T., Tong, Z., Kasuga, Y., Sugito, Y., Yui, T. and Takagi, K., *Res. Chem. Intermed.*, **32**, 653 (2006).
- 45) Kapoor, M. P. and Inagaki, S., in K. Ariga and H.S. Nalwa (Editors), *Bottom-up Nanofabrication*, Vol. 6, American Scientific Publishers, Stevenson Ranch, CA, 2009, p. 255.
- 46) Tani, T., Mizoshita, N. and Inagaki, S., *J. Mater. Chem.*, **19**, 4451 (2009).
- 47) Yamamoto, Y., Tamaki, Y., Yui, T., Koike, K. and Ishitani, O., *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 11743 (2010).
- 48) Yamamoto, Y., Takeda, H., Yui, T., Ueda, Y., Koike, K., Inagaki, S. and Ishitani, O., *Chem. Sci.*, **5**, 639 (2014).
- 49) Yui, T., Takeda, H., Ueda, Y., Sekizawa, K., Koike, K., Inagaki, S. and Ishitani, O., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 1992 (2014).
- 50) Ueda, Y., Takeda, H., Yui, T., Koike, K., Goto, Y., Inagaki, S. and Ishitani, O., *ChemSusChem*, **8**, 439 (2015).
- 51) Sato, K., Matsubara, K., Hagiwara, S., Saito, K., Yagi, M., Takagi, S. and Yui, T., *Langmuir*, **31**, 27 (2015).
- 52) Sato, K., Hagiwara, S., Morimoto, D., Saito, K., Yagi, M., Takagi, S. and Yui, T., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **313**, 9 (2015).
- 53) Morimoto, D., Yoshida, H., Sato, K., Saito, K., Yagi, M., Takagi, S. and Yui, T., *Langmuir*, **33**, 3680 (2017).
- 54) Morimoto, D., Sato, K., Saito, K., Yagi, M., Takagi, S. and Yui, T., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **337**, 112 (2017).
- 55) Sasaki, K., Matsubara, K., Kawamura, S., Saito, K., Yagi, M., Norimatsu, W., Sasai, R. and Yui, T., *J. Mater. Chem. C*, **4**, 1476 (2016).
- 56) Sasaki, K., Matsubara, K., Kawamura, S., Saito, K., Yagi, M. and Yui, T., *J. Vis. Exp.*, **119**, e55169 (2017).
- 57) Kawamura, S., Matsubara, K., Sakai, S., Sasaki, K., Saito, M., Saito, K., Yagi, M., Norimatsu, W., Sasai, R., Kusunoki, M., Eguchi, M., Yin, S., Asakura, Y. and Yui, T., *Global Challenges*, **2**, 1700105 (2018).

著者紹介

由井樹人 (ゆい たつと)

新潟大学自然科学系・准教授

略歴：2002年、東京都立大学大学院工学研究科応用化学先行博士課程修了。2002-2003年、東京都立大学大学院理学研究科化学専攻博士研究員および那珂インストルメンツ特別研究員兼任。2003-2005年、名古屋大学大学院工学研究科結晶材料工学先行助手、2006-2009年、(株)日本化薬研究員、2009-2012年、東京工業大学大学院理工学研究科化学専攻特任助教を経て特任准教授。2012年、現職。

現在の研究分野/テーマ：ナノ空間の機能化、色素合成、複合材料の開発、界面光化学



■関連学会レポート■

井上晴夫先生のポーター賞受賞記念講演会

首都大学東京
由井樹人、江口美陽、高木慎介

2018年12月28日に、日本化学会「低次元系光機能材料研究会」主催による、本研究会の顧問である井上晴夫先生（首都大・特別先導教授）のポーター賞受賞記念講演会・祝賀会が、化学会館（御茶ノ水）において開催されました。ポーターメダル (<http://www.portermedal.com/winners.html>) は1967年にノーベル化学賞を受賞した光化学者、ジョージ・ポーター卿にちなんで設けられた国際賞であり、光化学分野における最も権威ある賞として知られています。光化学に対して国際的に貢献が大きい科学者に対して隔年で与えられ、受賞者はヨーロッパ光化学協会、アメリカ光化学協会、アジアオセアニア光化学協会の推薦により選出されます。今回の井上先生の受賞は、日本人では5人目の快挙となります。これに関連して、12月16～20日に台湾で開催される第10回アジア光化学会議において授賞式が行われました。受賞記念会当日には、15時より、井上先生並びにゆかりのある方々による講演会、17時30分からは懇親会が開催されました。50名を越える多くの方々にご参加頂き大変盛会でした。特に、井上先生のご講演は予定時間をはるかに越え、1時間をゆうに上回る熱烈なものでした。講演会後の交流会も含め、本研究会の趣旨である、低次元系化合物と光化学系の研究者（企業の研究者を含む）の交流を活発に行うこともでき、大変有意義な講演会となりました。井上先生には、今後の益々のご活躍を祈念するとともに、本研究会への一層のご支援を賜ればと思います。



■関連学会レポート■

日本化学会第99春季年会 特別企画
「イオン性2次元ナノ材料の構造構築と機能化」

2019年3月19日(火)

笹井 亮、高橋信行、中戸晃之

日本化学会第99春季年会(甲南大学岡本キャンパス、2019年3月16日(土)~19日(火))にて、特別企画「イオン性2次元ナノ材料の構造構築と機能化」を主催した。無機ナノシートに代表される2次元構造の場や空間の化学が注目されている中、イオン性の無機ナノシートや層状化合物をターゲットに、これらの物質がもつ2次元の異方的な静電場にもとづく、静電相互作用によるナノ構造形成や機能開拓の先端研究を概観し、今後の展望を議論することを目的とした。イオン性無機ナノシートは、粘土鉱物や層状複水酸化物などに代表され、無機ナノシートの中で重要な一群をなし、研究蓄積も厚いが、最近是非イオン性のグラフェンやカルコゲン化物の陰に隠れている面もある。しかも、これまでの研究は、主として物質ごとに行われており、静電相互作用の異方性の観点から体系的に捉える試みはほとんどなかった。そこで、本特別企画を通じて、さまざまなイオン性無機ナノシートや層状化合物の研究者を糾合し、2次元の静電場におけるナノ構造の構築とその機能性について包括的に議論することを企図した。

当日は、趣旨説明(中戸)に始まり、陽イオン性のLDH、陰イオン性の金属酸化物(酸化チタンなど)ナノシートの順でプログラムを構築した。研究会外から、徳留靖明(阪府大)、忠永清治(北大)、原孝佳(千葉大)、鎌田海(長崎大)の各先生をお迎えし、本会の笹井亮、由井樹人を加えた6名による講演は、LDHの合成、光触媒応用、イオン交換、電気化学デバイス応用、塩基性金属塩の触媒応用、チタン酸化物ナノシートと金属微粒子や生理活性物質との複合化にわたる広範な内容を持ち、無機ナノシートを利用する今後の材料開発に対する大きな可能性を感じさせた。60名を超える聴講者があり、無機ナノシートや層状化合物に関する興味が依然として大きいことも感得された。年会の最終日であいにくの雨天にもかかわらず足を運んでいただいた多くの方にお礼を申し上げる。

プログラム

4S6-01 趣旨説明(九工大院工)中戸 晃之

座長 岡田 友彦(9:35~10:50)

4S6-02 「層状複水酸化物のナノ結晶化による特異な表面反応場の創出」(大阪府大)徳留靖明

4S6-03 「層状複水酸化物の層間でなぜ炭酸イオンは安定なのか? -2次元空間での静電相互作用と水和を考える-」(島根大)笹井亮

4S6-04 「電気化学デバイス材料としてのLDHの可能性」(北海道大)忠永清治

座長 藤村 卓也(11:05~12:20)

4S6-05 「水存在下で有効に機能するアニオン交換性層状希土類水酸化物触媒の設計」(千葉大)原孝佳

4S6-06 「イオン性二次元空間を用いた金属ナノ粒子の合成と特異的光学応答」(新潟大)由井樹人

4S6-07 「無機ナノシートと生体分子の協奏機能」(長崎大)鎌田海

4S4-08 おわりに(島根大)笹井亮

■関連学会レポート■

2nd International Symposium on Chemistry of Nanomaterials

井出裕介(物質・材料研究機構, MANA)

2019年3月28日から29日にかけて、佐々木高義先生(MANA拠点長, 本研究会顧問)オーガナイズによる2nd International Symposium on Chemistry of Nanomaterials (ISCN2019)がMANAにて開催されました。2017年2月にVISTECにて開催された前身のシンポジウム, 1st Ewha-NIMS-VISTEC Trilateral Symposium on Chemistry of Nanomaterials(小川誠先生オーガナイズ)に引き続き、韓国, タイ, 日本, 欧州などから、層状結晶やゼオライト, メソ多孔体, ナノシート, グラフェンなど低次元材料分野の著名な研究者が招待され、最先端の研究成果が紹介されました(プログラムは以下URLからご覧頂けます; <https://www.nims.go.jp/mana/iscn2019/>)。本研究会からは、小川誠先生が基調講演をされ、著者もMANAの研究者として講演を行いました。2日間で参加者は100名にも上り、大盛況のうちに終了しました。なお、同シンポジウムはシリーズ化されることが決まり、次回はS. J. Hwang先生(Ewha Womans University)がオーガナイズされる予定です。



■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8回研究講演会
～低次元規則構造がもたらす新機能～

主催：日本化学研究会「低次元系光機能材料研究会」

協賛：日本化学会

会期：2019年6月21日(金) 10:00-17:40 (情報交換会 18:00～20:00)

会場：化学会館 7階ホール (〒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：6月10日(月)

プログラム

1. 機能性多孔質材料ゼオライトに魅せられて (広島大学 佐野庸治)
2. 規則性無機多孔体の結晶構造解析 (産総研 池田卓史)
3. ゼオライト場を利用した既存元素の新奇電子状態の創出 (名古屋大 織田晃)
4. ゼオライトの新規調製法 ～高速合成・ポスト処理法～ (東京大学 脇原 徹)
5. 電気泳動堆積法による塗装応用を志向した構造色コーティング (広島大学 片桐清文)
6. 超構造が制御された無機ナノシートとその機能 (福岡工業大 宮元展義)
7. 層状無機結晶の多孔体設計のフロンティア ―ゼオライト転換法を模した層状チタン酸塩の次元・光機能制御― (NIMS 井出裕介)
8. おわりに (信州大学 岡田 友彦)

参加費：無料

情報交換会 (事前申込必要)：研究講演会終了後、20時まで、簡単な情報交換会を行います。会費 (一般：5000円, 学生：3000円) を当日お支払いください。

参加申込方法：下記の項目を明記の上、件名を「低次元系光機能材料研究会第8回研究講演会参加申込」としたメールを6月10日(月)までに下記申込先宛にお送りください。

1. 氏名
2. 所属
3. 参加資格 (一般・学生の別)
4. 情報交換会への参加の有無

申込先・問合せ先：日本化学会「低次元系光機能材料研究会」事務局 (笹井 亮)

E-mail: rsasai@riko.shimane-u.ac.jp

■会告■

【主催行事】

□日本化学会低次元系光機能材料研究会 第9回サマーセミナー

主催：日本化学研究会低次元系光機能材料研究会

会期：2019年9月13日（金）13:00 ～9月14日（土）12:00

会場：高知大学理工学部（〒780-8072 高知県高知市曙町2丁目5-1）

日本化学会低次元系光機能材料研究会 第9回サマーセミナーの日程と会場が決定いたしました。招待講演者は、仁子陽輔先生（高知大学）、伊藤亮孝先生（高知工科大）を予定しております。皆様の積極的なご参加をお待ちしております。詳細は、決まり次第、順次ホームページでお知らせする予定です。

企画責任者/連絡先：鈴木康孝（山口大学大学院創成科学研究科）

〒753-8512 山口県山口市吉田1677-1

E-Mail: ysuzui@yamaguchi-u.ac.jp 電話 083-933-5762

■編集後記■

低次元系光機能材料研究会ニュースレター第20号を発行することができました。第20号は、前号に引き続き本会の立ち上げに多大な影響と協力を頂いた高木克彦先生に縁の方々に原稿をご寄稿いただきました。著者の方々にこの場をお借りして深謝いたします。本号では高木先生と長く親密な交流を続けていらっしゃる井上晴夫先生に高木先生の研究者として、また人としての魅力をわかりやすくご紹介いただきました。高木先生の縁者の方々からのご寄稿を拝読することで、高木克彦先生の魅力を再認識できました。先生にはこれからもお元気で我々に示唆を与えていただきたいと思います。さて次号からはまた通常のニュースレターに戻りますので、通常版も皆様に楽しんでいただきながら、役に立つニュースレターとなるよう努力していきますので、今後ともよろしくお願いいたします。

2019年 4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 20 2019 編集委員

笹井 亮

島根大学 学術研究院環境システム科学系