

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31号

(2024年11月)

3. 巻頭言  
「“高専”という職場」  
津山工業高等専門学校 守友博紀
5. トピック  
「薄膜および結晶で同程度の発光波長ながら発光寿命が大きく異なるジシアノメチレン置換 $\pi$ 共役系化合物」  
大阪公立大学 長岡朋希・松井康哲・大垣拓也・池田浩
8. トピック  
「[2+2]光二量化を利用したダイナミック結晶の開拓」  
神奈川大学 楠本壮太郎
12. トピック  
「色素増感型水分解光触媒における逆電子移動反応の抑制」  
東京科学大学 山本悠可・前田和彦

15. トピック

「新規水溶性インジゴの層状化合物内での安定化」

関西学院大学 山口哲生

17. トピック

「歯科インプラント体の表面処理」

東京科学大学 三宅理沙・丸川恵理子・島袋将弥・川下将一

22. 関連学会レポート

「第13回サマーセミナー2024 開催報告」

九州工業大学 毛利恵美子

福岡工業大学 宮元展義

23. 会告

「日本化学会第105春季年会特別企画」

世話人 山口大学 鈴木康孝

24. 編集後記

## ■ 巻頭言 ■

## “高専”という職場

津山工業高等専門学校 守友博紀

「まさか自分がニュースレターに文章を書く日がくるとは…」と少々感慨深い思いをしています。この研究会には学生時代よりお世話になっており、こうしてアカデミアの現場で細々と活動するようになってからも、多くの刺激をいただいております。

私はもともと山口大学の川俣先生・鈴木先生・谷先生のグループのもとで学部～博士までご指導をいただき、2017年に学位を取得しました。その後、現職である津山高専に着任し、8年目となります。この機会に、「高専で働くということ」について、徒然なるままに書かせていただければと思います。

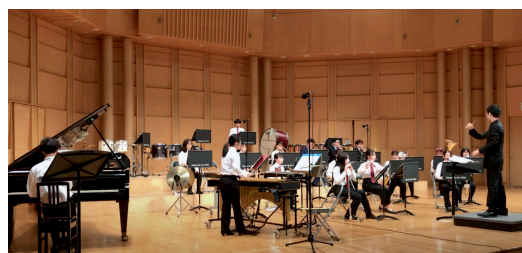
高専は5年間の教育・研究期間であり、学校には高校1年生年代から大学2年生年代まで、幅広い年齢層の学生が所属しています。私が所属している津山高専は「総合理工学科」の一学科制であり、学生は2年生から各専門のコースに配属されます。私が所属する「先進科学系」というコースは、全国高専の中で唯一「理学系」のカリキュラム体制を整えており、化学はもちろん、生物・数学・物理・地学などなど、広く・浅く学習をすることができます。

さて、高専の仕事は「教育・研究業務」だと言われます。研究に関しては、現在5人の学生が研究室に所属しており、日々熱心に研究活動に打ち込んでくれています。そして、高専という現場ですと、どうしても研究室運営以外の業務も様々発生し、

- ✓ 常に添削待ち実験レポート、採点待ちの小テストを溜め込みつつ、授業や実習の準備  
(年度によっては半期で5種類の授業！)
- ✓ 学級担任としての業務（昨年度は3年生の担任をしましたが、1泊2日の合宿研修の準備のため、一時期は旅行代理店になった気分でした・・・）
- ✓ 各種委員会の業務
- ✓ 問題行動・交通関係・種々のメンタルケアを含む広い意味での学生対応
- ✓ 課外活動の引率や技術指導
- ✓ そして時には学生寮の宿直

という具合です。毎日多忙ながらも、学生と楽しく過ごしています。ですが、このような状況の中で、研究を進めていくのは、未熟者の私にとっては少々ハードであり、「自分はこのままアカデミアの業界に残れるのだろうか？残っていいのだろうか？」「一体、自分の“専門”ってなんだろうか？」「自分らしい研究って、一体なんだろうか？」など、日々自問自答をしております。気がつけばもう34歳、同僚にも年下の教員が増えてきて、とても「若手」とは言えなくなってきたお年頃、ますます悩み深くなってきています。このあたり、この研究会に所属される諸先輩方とぜひ意見交換できればと思っています。結構、切実なので。（※同じ高専という現場でも、たくさん成果を出されている先生もおられますので、きっと何か「極意」があるはずなのですが！ぜひ、前号のニュースレターに掲載されている富山高専 袋布先生のお仕事にお目通しください。）

とはいつつも、このような状況で私が高専という現場を離れないのは、高専の現場には「教師」としてのやりがいが詰まっているからだと思います。もともと高等学校の教員を志していた私にとって、思春期年代の学生と関わり、その成長をサポートできるのはまさに本望であるといえます。私が闇堕ちすることなく働けているのは、本当に学生のおかげだと思っています。ライフワークとして続けてきた吹奏楽で培ってきたスキルも、吹奏楽部・歌唱部の顧問業務に生かされ、学生と一緒に音楽を楽しむ時間は私にとってかけがえのないものです。先日も、学校の近所にある公民館のお祭りに招待され、地域の皆様の前で演奏を披露させていただきました。



吹奏楽部・歌唱部合同定期演奏会の様子

高専に所属する学生はいい意味で「個性的」学生が多いと感じます。15歳から「エンジニア」の道を歩もうと決意して高専に入ってくるわけですから、然もありません。昨年度、2年生の探究型授業の担当をしていたとき、ある学生が「先生！オレは“ねるねるねるね”の研究がしたいです！」と研究室にやってきました。なんでも、ヨーロッパに留学中に向こうの水でつくると、日本でつくるときと味が違うことに気がつき、水の硬度が影響しているのではないかと考えたそうです。そのユニークな目の付け所に驚かされました。他にも、個性的な学生のエピソードは数え切れません。このような自由な発想や生き方を、（受験戦争の荒波から外れた）自由な環境で許容できることこそが、高専の強みではないでしょうか。

まとまりのない文章で恐縮でした。なんだかんだ書きましたが、「高専」という職場は私に合っているのかもしれませんが。といつつ、社会人経験は津山高専の $n=1$ なので、ひょっとすると他にも向いている仕事があるのかも...? まだまだ自分の人生がどうなるのかわかりません。いろいろと迷走中の私ですが、自分らしい在り方を見つけていけたらと思っています。引き続き研究会で温かく見守っていただくと幸いです。そして、読者の皆様、ぜひ津山高専に遊びにきてください！着任依頼、多くの先生方にセミナーをしていただき、学生・教職員にたくさんの刺激を与えていただきました。個性豊かな学生と、美味しいホルモンが皆様をお待ちしております。今後ともどうぞよろしく願いいたします。

まとまりのない文章で恐縮でした。なんだかんだ書きましたが、「高専」という職場は私に合っているのかもしれませんが。といつつ、社会人経験は津山高専の $n=1$ なので、ひょっとすると他にも向いている仕事があるのかも...? まだまだ自分の人生がどうなるのかわかりません。いろいろと迷走中の私ですが、自分らしい在り方を見つけていけたらと思っています。引き続き研究会で温かく見守っていただくと幸いです。そして、読者の皆様、ぜひ津山高専に遊びにきてください！着任依頼、多くの先生方にセミナーをしていただき、学生・教職員にたくさんの刺激を与えていただきました。個性豊かな学生と、美味しいホルモンが皆様をお待ちしております。今後ともどうぞよろしく願いいたします。

## 著者紹介

### 守友博紀（もりともひろき）

津山工業高等専門学校 総合理工学科 先進科学系 准教授

略歴：2017年 3月 山口大学 大学院 医学系研究科 応用分子生命科学系専攻 博士後期課程 修了（在学中 2015年4月 -2017年 3月 日本学術振興会 特別研究員 DC2）。2017年 4月 津山工業高等専門学校 総合理工学科 に着任。2020年4月 同 講師、2024年 4月より現職。

現在の研究分野/テーマ：有機/無機ハイブリッドからなる円偏光発光材料、赤外発光性生体イメージング用プローブの開発、ポリシリカ鉄と粘土鉱物を用いた有害重金属を含む廃液の処理



## トピック

# 薄膜および結晶で同程度の発光波長ながら発光寿命が大きく異なるジシアノメチレン置換 $\pi$ 共役系化合物

大阪公立大学 大学院工学研究科、長岡朋希  
 大阪公立大学 大学院工学研究科、松井康哲  
 大阪公立大学 大学院工学研究科、大垣拓也  
 大阪公立大学 大学院工学研究科、池田 浩

## 1. はじめに

$\pi$ 共役系化合物の光物性を制御することはユニークな光学、電子、および光電変換材料の開発のために重要な研究課題である<sup>1-3</sup>。特に、スマートフォンやウェアラブルデバイスに用いられる新しい有機発光材料の設計に関係が深い。一般に物質の発光特性は、波長、量子収率、および寿命の3つのパラメーターで評価される。最初の2つは発光色と発光強度に直接に関係しているが、その制御は重要であるが、後者の制御も特に蛍光プローブ<sup>4</sup>、有機発光ダイオード<sup>5</sup>、および光メモリ材料<sup>6</sup>の作製に不可欠である。 $\pi$ 共役系化合物の発光特性は $\pi$ 共役長、結合次数、および置換基の位置や結合様式に大きく依存する。そのため、分子の電子構造の変化が光物性にどのような影響を与えるかを理解することは、望みの物性をもつ有機材料を合理的に設計するために不可欠である。

当研究室では以前、優れた物性を示すことで知られるジアリールピロピロールジオン類<sup>7</sup> (図1、PPs) やジアリールフロフランジオン類<sup>8</sup> (FFs) の5員環部の窒素原子や酸素原子を炭素原子に置換したジアリールジヒドロペンタレンジオン類 (DPs) を合成して発光特性を評価した。その結果、電子供与基を有するDP-Anが母体DP-Phより長波長発光を示すという典型的な置換基効果を観測した<sup>9</sup> (図1)。本研究では、DP-Anのカルボニル基を電子求引性の強いジシアノメチレン (=C(CN)<sub>2</sub>) 基に変換して発光特性に対する効果を調べたところ、モノ(ジシアノメチレン)体DPM-An (図2) とビス(ジシアノメチレン)体DPD-Anでは、同程度の発光波長ながら発光寿命が大きく異なるという、特異な発光特性を見出した<sup>10</sup>。

## 2. 光学特性

DPM-AnおよびDPD-AnはCH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>中で300–600 nmに吸収帯を示したが、発光はほとんど見られなかった。その原因として最低励起一重項状態 (S<sub>1</sub>) における熱失活が考えられたため、その抑制を期待して、基質を1 wt%添加したポリメタクリル酸メチル (PMMA) 薄膜を作成し、種々の光学測定を行った。まず吸収測定では、PMMA薄膜中のDPM-AnとDPD-Anの吸収はDP-Anのそれとほぼ同じ400

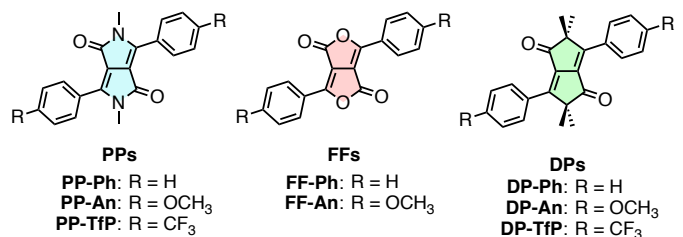


図1. PPs, FFs, およびDPsの分子構造。青、赤、および緑色の環はそれぞれジヒドロピロピロール、1*H*,4*H*-フロフラン、およびジヒドロペンタレン骨格。

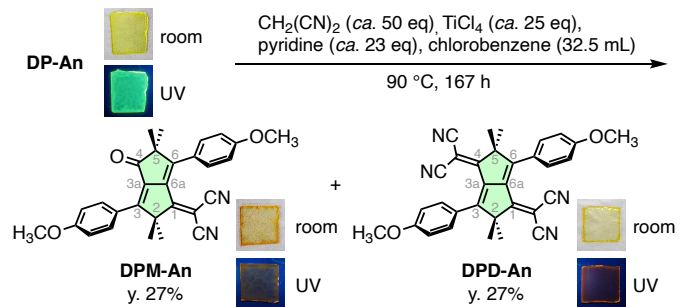


図2. DPM-AnおよびDPD-Anの合成とそれらを含むPMMA薄膜の室内光およびUV光下の写真。

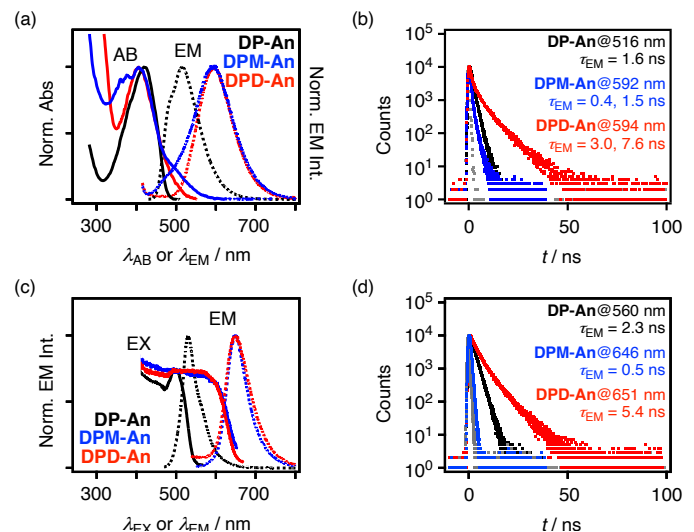


図3. DP-An、DPM-An、およびDPD-Anの (a) PMMA薄膜中の吸収および発光スペクトルと (b) 発光減衰プロファイル、および (c) 結晶の励起および発光スペクトルと (d) 発光減衰プロファイル。

nm付近の吸収帯以外に、500 nm付近の弱い吸収帯（肩）も示した（図3）。一方、PMMA薄膜中のモノ(ジシアノメチレン)体DPM-Anおよびビス(ジシアノメチレン)体DPD-Anの発光はDP-Anのそれとは異なり、興味深いことに、どちらも590 nm付近に類似の発光帯を示した。DPM-AnはDP-Anと同程度の短い発光寿命 $\tau_{EM}=0.4, 1.5$  nsを示した一方、DPD-Anでは特に長い発光寿命 $\tau_{EM}=3.0, 7.6$  nsが得られた。したがってDPD-Anでは $S_1$ の失活速度が最も遅いことが示された。

また、DPM-AnおよびDPD-Anの結晶においても、PMMA薄膜中と同様な発光波長および発光寿命の違いが観測された。これらの結晶はいずれも赤色で、 $CH_2Cl_2-CH_3OH$ からの再結晶で得られた。興味深いことに、 $\pi$ 共役を伸長させるジシアノメチレン基の数が異なるにも関わらず、両結晶でほぼ同一の励起および発光スペクトルが得られ、680 nm付近に吸収末端を、650 nm付近に発光ピークを示した。さらに、DPM-An結晶の発光寿命は $\tau_{EM}=0.5$  nsであったのに対し、DPD-An結晶の発光寿命はその10倍ほどの $\tau_{EM}=5.4$  nsで、比較的遅い発光減衰であった。モノ(ジシアノメチレン)体DPM-Anとビス(ジシアノメチレン)体DPD-Anはほぼ同じ構造でありながら、このように発光減衰挙動が大きく異なる例は大変興味深い。

### 3. 量子化学計算

DPM-An、DPM-An、およびDPD-Anの発光波長および発光減衰の違いを説明するために、 $S_1$ の最適化構造を用いて時間依存密度汎関数理論計算（CAM-B3LYP/6-31+G\*\*//B3LYP/6-31+G\*\*）を行った（図4）。 $S_1$ の最適化構造を用いて求めた基底状態( $S_0$ )と $S_1$ 間の電子遷移波長は、DPM-AnおよびDPD-Anでそれぞれ592および604 nmとなり、PMMA薄膜中の発光波長の実測値と良い一致を示した。また、ベンゼン環とジヒドロペンタレン骨格間の二面角は、DPM-An (23.6°, 11.9°) よりDPD-An (32.5°, 32.5°) のほうがより大きい。これはベンゼン環とジシアノメチレン基の立体障害によるものであり、このDPD-Anにおける単結合の大きなねじれが、分子全体の $\pi$ 共役の程度を減少させ、結果的にDPD-AnはDPM-Anと同程度の発光波長を示したと考えられる。

DPM-AnおよびDPM-Anの $S_0-S_1$ 間の電子遷移は、振動子強度( $f$ )がそれぞれ1.0872および0.1593であることから、許容であることがわかった。対称的に、DPD-Anでは禁制遷移を示す $f=0.0000$ が得られた（図4）。DPM-AnおよびDPD-Anはともに中心対称な分子構造をもつが、HOMOとLUMOがDPM-Anでは異なる対称性をもつことからHOMO-LUMO間遷移が対称許容であるのに対し、DPD-Anでは同じ対称性をもつことから遷移が対称禁制であることがわかった。したがって、DPD-Anにおける遅い発光減衰はHOMO-LUMO間遷移が禁制であるためと示唆された。

### 4. 最後に

本研究で得られた結果より、ジヒドロペンタレン骨格を有する分子群、とりわけDPM-AnおよびDPD-Anは発光波長が同程度ながら発光寿命が大きく異なるユニークな発光特性を示すことが明らかになった。特に、分子内のベンゼン環とジシアノメチレン基の立体障害によりベンゼン環とジヒドロペンタレン骨格間の二面角の大きさに違いが見られ、これが発光波長の違いの原因となっている。また、これらの系では、発光に関与する分子軌道であるHOMOおよびLUMOの軌道対称性の違いが発光減衰速度を支配している。本研究の知見が、 $\pi$ 共役系化合物のさらなる光物性研究に貢献するものと期待したい。

### 謝辞

本稿で紹介した研究の一部は、日本学術振興会の科学研究費（特に、「ソフトクリスタル」2903、「高密度共役」20A204、「デジタル有機合成」21A204など）と特別研究費奨励費（23KJ1846）およびコニカミノルタ科学技術振興財団の助成により実施された。

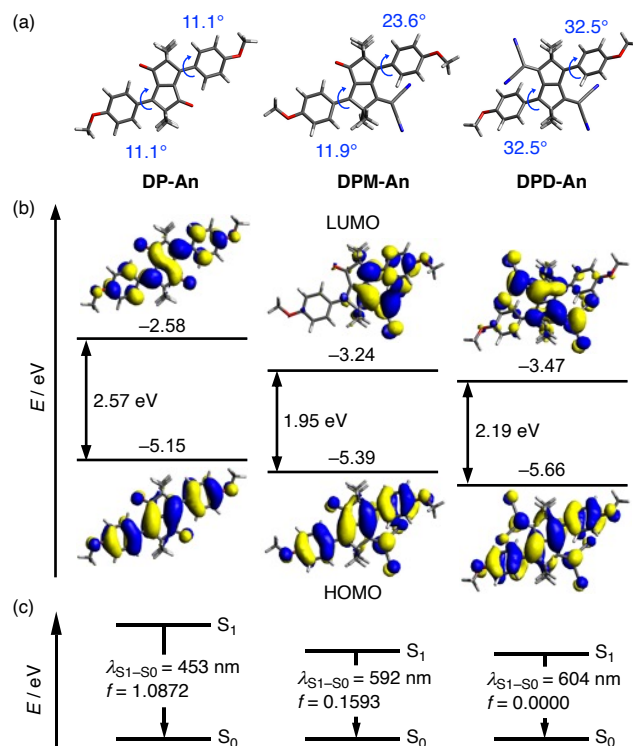


図4. DP-An、DPM-An、およびDPD-Anの (a)  $S_1$ の最適化構造、(b) HOMOおよびLUMO、および (c) 電子遷移 (CAM-B3LYP/6-31+G\*\*//B3LYP/6-31+G\*\*).

## 参考文献

- 1) C. Wang, Z. Zhang, Y. Wang, *J. Mater. Chem. C*, **4**, 9918 (2016).
- 2) Y.-H. Liu, D. F. Perepichka, *J. Mater. Chem. C*, **9**, 12448 (2021).
- 3) S. Yang, Y. Qu, L. Liao, Z. Jiang, S. Lee, *Adv. Mater.*, **34**, 2104125 (2022).
- 4) M. Y. Berezin, S. Achilefu, *Chem. Rev.*, **110**, 2641 (2010).
- 5) Z. Wen, Y. Xu, X. Song, J. Miao, Y. Zhang, K. Li, C. Yang, *Adv. Opt. Mater.*, **11**, 2300201 (2023).
- 6) D. Dai, Y. Zhang, S. Yang, W. Kong, J. Yang, J. Zhang, *Molecules*, **29**, 254 (2024).
- 7) C. J. H. Morton, R. Gilmour, D. M. Smith, P. Lightfoot, A. M. Z. Slawin, E. J. MacLean, *Tetrahedron*, **58**, 5547 (2002).
- 8) M. B. Rubin, M. Bargurie, S. Kosti, M. Kaftory, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **1**, 2670 (1980).
- 9) T. Nagaoka, Y. Matsui, M. Fuki, T. Ogaki, E. Ohta, Y. Kobori, H. Ikeda, *ACS Omega*, **7**, 40364 (2022).
- 10) T. Nagaoka, Y. Matsui, T. Ogaki, H. Ikeda, *ChemPhotoChem*, e202400162 (2024).

## 著者紹介

### 長岡朋希（ながおかともき）

大阪公立大学・博士後期課程2年

略歴：2021年大阪府立大学工学部応用化学課程卒業、2023年同大学院工学研究科博士前期課程修了、現在に至る。2023年日本学術振興会特別研究員（DC1）。

現在の研究分野/テーマ：有機光化学、有機結晶



### 松井康哲（まついやすのり）

大阪公立大学・准教授

略歴：2008年大阪府立大学工学部応用化学科卒業、2013年同工学研究科博士後期課程修了（博士（工学））、同年同博士研究員、2015年同テニユアトラック助教、2020年同准教授を経て、2022年より現職。

現在の研究分野/テーマ：有機反応化学、有機光化学



### 大垣拓也（おおがきたくや）

大阪公立大学・特任助教

略歴：2010年大阪府立大学工学部応用化学科卒業、2012年同大学大学院工学研究科博士前期課程修了、同年（株）エスケーエレクトロニクス入社、2016年大阪府立大学大学院工学研究科博士後期課程修了（博士（工学））、2017年理化学研究所創発物性科学研究センター特別研究員、2020年大阪府立大学大学院工学研究科特認助教を経て、2022年より現職。

現在の研究分野/テーマ：発光性有機結晶、有機トリボルミネッセンス



### 池田 浩（いけだひろし）

大阪公立大学・教授

略歴：1985年東北大学理学部化学科卒業、1989年日本学術振興会特別研究員、1990年同大学院博士後期課程修了（理学博士）。1990年東北大学教養部・理学部・大学院理学研究科の助手を経て、2006年大阪府立大学大学院工学研究科助教授・准教授、2011年同大学同研究科教授、2022年より現職（改組）。

現在の研究分野/テーマ：有機光化学、有機電子移動化学、構造有機化学



## ■トピック■

## [2+2]光二量化を利用したダイナミック結晶の開拓

神奈川大学化学生命学部応用化学科 楠本 壮太郎

## 1. はじめに

熱、光、力、圧力、磁場、電場、湿度などの外部刺激により、変形、運動、崩壊といった巨視的な動的特性を示す分子性結晶は、スマート材料、人工筋肉、センサー、フレキシブル電子デバイスなど幅広い応用が期待されている。特に、遠隔操作によって運動エネルギーに変換可能なアクチュエーターは魅力的な材料群である。これまでアゾベンゼンの光異性化、アントラセンの[4+4]光二量化、ジアリールエテンの光環化付加反応、オレフィンの[2+2]光環化付加反応など、分子レベルでの光反応を利用し、結晶が「曲がる」、「捻れる」、「ジャンプする」、「移動する」といったマクロな運動(フォトサリエント挙動(PS))に変換するために用いられてきた<sup>1</sup>。中でも一対のオレフィン結合が示すトポケミカルな[2+2]光二量化反応は、光応答性動的結晶の生成に頻用されており、Schmidtのトポケミカル基準を満たすことで(C=C結合が3.5~4.2Å以内にあり、隣接分子と平行)光二量化が可能となる<sup>2</sup>。この条件を満たすために、超分子間相互作用や金属錯体集積が主にオレフィン部位を並べる戦略として用いられている。特にカチオン-アニオン相互作用のような静電的相互作用や、O-H...O、O-H...N、N-H...Nなどの水素結合による分子間相互作用は、分子を合理的に配置し自己組織化させるための強力なツールとなる。

フォトサリエント挙動は、「曲がる」、「捻れる」、「ジャンプする」、「移動する」など示すが、それら挙動は光反応速度および分子配列に依存する。しかし、[2+2]光環化によるフォトサリエント挙動はあまり報告されていないため、その「分子配列」と「光反応速度およびフォトサリエント現象」の詳細な相関はほとんど明らかになっていない。筆者はC=Cを含む化合物として4-styrylpyridine (4spy)および(E)-1,2-bis(pyridin-4-yl)ethene (Ebpe)分子を選択し、様々な芳香族多カルボン酸(図1a)やカウンターイオン(図3)を集積テンプレートとして利用することで、Schmidtのトポケミカル基準を満たす集積体の構築に成功した。その「集積構造」と「光反応速度」の関連および「光メカニカル挙動」の詳細について紹介する。

## 2. 芳香族多カルボン酸を水素結合テンプレートとした4-styrylpyridineの配列制御と[2+2]光反応およびフォトサリエント現象

1はメタノール/クロロホルムの混合溶媒中で、トリメシン酸(H<sub>3</sub>tma)と4-spyを1:2のモル比で混合した後、ゆっくりと蒸発させることにより、[(4spyH<sup>+</sup>)(4spy)(H<sub>2</sub>tma)](1)を板状結晶として得た。単結晶X線構造解析により、4spy分子はa軸に沿って1次元にパッキングしており、ピリジル窒素原子はプロトン化(4spyH<sup>+</sup>)と非プロトン化(4spy)が交互に並び、それぞれN-H...OによってH<sub>2</sub>tmaと水素結合し共結晶化している(図1b)。各分子の

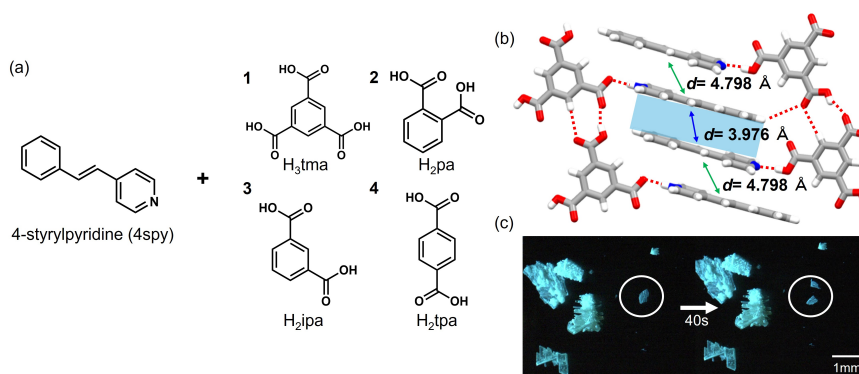


図1 (a) 本研究で扱った化合物 (b) 1の集積構造 (c) 1のフォトサリエント

C=C 二重結合が 7:3 の割合で平行または十字に配置され、距離は3.976Åであり、[2+2]光付加反応に関するSchmidtのトポケミカル基準を満たしていた(図1b)。UV (365 nm)を用いて結晶への照射実験を行ったところ、跳躍や分裂などのメカニカルな特性が観察された。図1cは、40秒間のUV照射で結晶が2つに分裂したことを示している。観察されたPS特性が4spy分子の光誘起[2+2]二量化にも起因するかどうかを調べるため、結晶1のUV照射前後で<sup>1</sup>H NMRスペクトルを測定した。紫外線照射後のDMSO-d<sub>6</sub>に溶解した1は、8.26 ppmと4.54 ppmに新たなピークが現れ、それぞれオレフィンの[2+2]環化付加反応の二量体の生成によって生じるピリジルプロトンとシクロブタンの三級炭素プロトンとして帰属された。<sup>1</sup>H NMRによる定量結果から、UV照射強度250 mW/cm<sup>2</sup>で、1は紫外線照射10分後に11%、42時間後には78%光変換した。この[2+2]光付加環化反応は、上述したようにUV照射による結晶1の跳躍や分裂などのPS効果の原動力となる。<sup>3</sup>

またトリメシン酸(H<sub>2</sub>tma)の代わりに、水素結合テンプレートとしてフタル酸(H<sub>2</sub>pa)とその構造異性体であるイソフタル酸(H<sub>2</sub>ipa)およびテレフタル酸(H<sub>2</sub>tpa)の共結晶を作製した(図1a)。(4spyH<sup>+</sup>)(Hpa<sup>-</sup>)(2)は、DMF中でフタル酸と4spyを1:2のモル比で混合することにより調製し、ブロック状結晶を得た。単結晶構造解析の結果、H<sub>2</sub>paの1つの脱プロトンしたカルボキシル基が、隣接分子の別のカルボキシル酸素と互いにプロトンを共有して水素結合を形成し、c軸に沿った1次元水素結合ポリマ



一を形成していた。4spyH<sup>+</sup>のプロトン化した窒素は、Hpa<sup>-</sup>の1つのカルボキシル酸素と相互作用していた。結晶中の4spyH<sup>+</sup>種の平行または交差したC=C結合は65:35の比率で共存し、それらはa軸に沿って集積していた。隣接するオレフィン間は3.904Åと4.065Å離れており、[2+2]光付加環化反応に関するSchmidtの基準を満たしている。化合物3[(4spy)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>ipa)]は板状結晶として得られ、イソフタル酸の脱プロトン化も4spy中の窒素原子のプロトン化も観察されず共結晶として集積していた。最も近い2つの4spyのC=C結合間の距離は5.027Åと5.741Åであり、予測されたSchmidtの基準を満たさないほど長いため、[2+2]光付加環化反応は起こらないと予想された。化合物4は、共結晶[(4spy)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>tpa)]を形成し、最も近い2つの4spy分子は互いにhead-to-tail型で並んでおり、各C=C間の距離(3.920Å)は、[2+2]光環化に十分なSchmidtのトポケミカル基準を満たしていた(図2a)。距離の近い4spyは独立して存在し、2のような4spyの1次元集合体を形成していなかった。

化合物2および4の4spy分子はSchmidtのトポケミカル基準を満たしたため、UV光 (365 nm, 250 mW/cm<sup>2</sup>)を結晶に照射してPS効果を調査した。結晶2および結晶4では結晶が、UV照射1分以内に跳ね上がったり移動したりする様子が確認された(図2b)。一方で、Schmidt基準を満たしていない結晶3は、予想通りPS効果を示さなかった。これは、化合物1同様に[2+2]光二量化に由来するPS効果であることが<sup>1</sup>H-NMRにより示された。化合物1, 2, 4において光環化速度を調査すると、UV照射3時間後、化合物4はほぼ完全に二量化したが、1と2は約40%であり変換は遅かった。UVを長時間照射すると、1では78%、2では84%にとどまった(図2c)。

変換率の違いは次の3つの要因にて考えられ、図2dにまとめている：(1)2つのC=C間の距離、(2)C=Cの平行/交差の比率、(3)4spyのプロトン化/非プロトン化の比率である。隣接する2分子の各オレフィン間の距離が光二量化に影響し、距離が短いほど反応速度が速くなることが報告されている。4spy分子の隣接するオレフィン間の距離は、2(3.905 Å) < 4 (3.921 Å) < 1(3.975 Å)であるが、二量化の変換率は4が最も顕著である。従って反応性は、オレフィンの平行/交差配置の比に影響している可能性がある。これは、交差配置を持つ隣接分子同士が二量化を進めるためには、励起状態で互いに平行に配置するための付加的な分子運動を伴わなければならないからである。化合物4は、4spyが100%平行に配列しているため最も反応性が高く、次いで化合物2 (65%平行配列)、最後に化合物1 (30%平行配列)である。化合物1は化合物2よりもC=C距離と平行/交差比が劣るが、反応性にはわずかな差しかない。したがって、光反応性オレフィン間の距離や平行/交差比とは別に、他の要因が変換結果に影響しているはずである。単結晶X線構造解析から、化合物2では4spyが完全にプロトン化され、化合物1では半分プロトン化され、化合物4ではプロトン化されていないことが示唆された。化合物1では、二量体が電子豊富な対と電子不足の対で構成されているため、反応は抑制されないと予想される。最も速い光変換速度を持つ化合物4の場合、

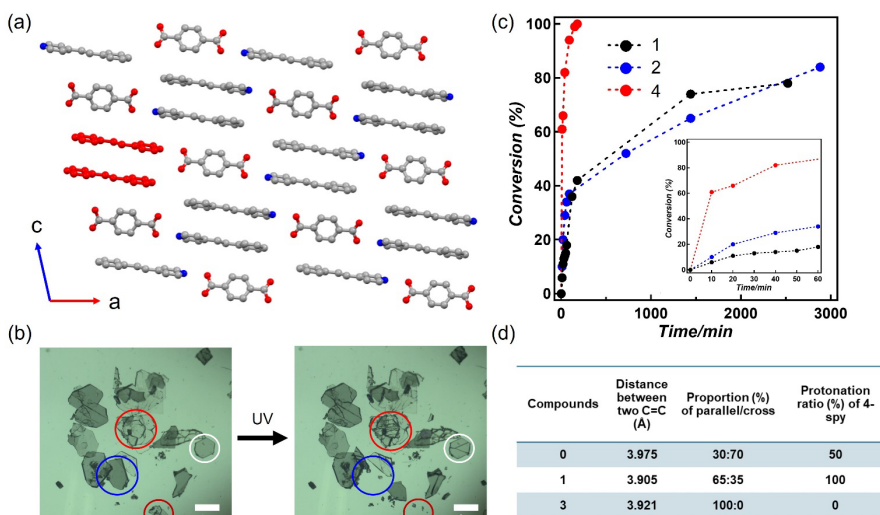


図2 (a) 4の集積構造 (b) 4のフォトサリエント (c) 1, 2, 4の光照射時間依存の変換率 (d) 変換率に影響しているファクター

プロトン化されておらず、結晶中のC=C距離が近く平行であることが、その顕著な光反応性を説明している。以上の結果から、光二量化過程は、各オレフィン間の距離、隣接分子の平行/交差配置の比、分子のプロトン化に大きく影響されることがわかった。その結果、芳香族多カルボン酸の構造異性体を鋳型として用いて共結晶またはイオン結晶を調製することにより、[2+2]光二量化反応速度および関連する光サリエント効果を調節することが可能であることを示した。<sup>4</sup>

### 3. 力学及び光で結晶の変形が可能な有機塩結晶の創製

アクチュエーターやインテリジェントセンサー、人工筋肉、フレキシブル・エレクトロニクスといった材料開発分野で、動的結晶が注目を集めている。動的結晶は、機械的応力に応じた柔軟な変形に加え、光や熱、化学反応による内部化学変化により引き起こされる。特に、外部刺激に対して塑性変形や弾性変形を引き起こす結晶の設計には、複数の弱い力が複合的

に作用する必要がある、重要な課題とされている<sup>5</sup>。今回の研究では、(*E*)-1,2-bis(pyridin-4-yl)ethene (Ebpe)の硝酸塩に着目し、希硝酸からの結晶化を通じて機械的屈曲性と光感受性を兼ね備えた結晶を開発した。イオン結晶は強い静電的相互作用による結晶の硬さが一般的だが、今回の成果により、機械的な柔軟性と光による屈曲性をもつ新たな動的結晶の可能性を示した。

針状結晶(図3a)が得られ、単結晶構造解析から $[H_2Ebpe]^{2+}$ はb軸に沿って配列しており、面間隔は3.320(2)Åは、[2+2]光二量体のSchmidt基準を満たしていた。硝酸イオンは、NH---O結合とCH---O結合の両方を介して隣接カチオンと相互作用し、平行なカチオン配列を維持する役割を果たしている(図3b)。

結晶をピンセットで保持し、金属ピンで(001)面に機械的応力を加えたところ、破損せずに大きく曲げることができ、応力を解放すると元の形状に戻った(図4a)。この曲げサイクルは何十回も繰り返し可能であった。 $[H_2Ebpe](NO_3)_2$ 結晶のマクロスケールでの機械的特性を3点曲げ試験で定量化した結果、弾性率1.18 GPaの応力-ひずみ曲線が得られた。この値はナイロンなどのポリマー(2-5 GPa)に匹敵する柔らかさであり、他の柔軟な弾性有機結晶よりも低い値を有していた。この高い柔軟性は、 $[H_2Ebpe]^{2+}$ カチオンの1次元スリップスタック構造によるものであり、 $\pi$ 共役分子を持つ弾性結晶で示唆されたように、外側での $\pi$ - $\pi$ 相互作用が伸張し、内側で収縮することで柔軟な変形が可能にしていると考えられる。

$[H_2Ebpe](NO_3)_2$ 結晶の屈曲挙動は、UV照射によっても引き起こすことができ、変形方向の制御も可能である。長さ約5 mm、厚さ105  $\mu$ mの針状結晶を金属針の先端に装着し、365nmの紫外線を照射すると、結晶は光源に向かって徐々に曲がり、450秒後には33°まで曲がり、720秒後には元の形状に戻った(図4b)。このように、照射時間によって曲がる角度を制御可能である。短時間(2秒)であれば、光源を反対側から照射することで逆方向にも屈曲させることができるが、サイクルを6回以上繰り返すと結晶が破壊され、耐久性は乏しかった。

光二量化の速度を調べるため、DMSO-*d*<sub>6</sub>に溶かした粉末結晶の<sup>1</sup>H NMRスペクトルをUV照射(365 nm、250 W/m<sup>2</sup>)前後で測定したところ、照射10分以内に94%の光二量化が完了し、50分後にはモノマーのシグナルが消失した。生成物粉末を1 M 硝酸に溶解し、ブロック状結晶化後に単結晶X線構造解析を行った結果、光二量化した塩である1,2,3,4-tetrakis(4-pyridiniumyl)cyclobutane nitrate ( $H_4TPCB$ )(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>が確認された。

光変形メカニズムとして、分子が結晶成長方向(b軸)に沿って積層している(001)面に紫外線を照射すると、まず光源に面した結晶表面の2つのモノマーが反応して二量体を形成し、この反応により分子が密に配置され、分子が占める空間が減少するため、結晶全体が光照射方向に変形する。長時間の紫外線照射は光二量化反応を促進し、照射に近い方から結晶の破壊が起きる。照射を続けると、結晶の反対側や未反応の内部部分も光二量化し、結晶硬度の勾配が出来ることで、光源から離れる方向への屈曲を引き起こす。これが結晶を光源から遠ざける動因と考えられる。

本研究では、イオン性有機結晶が[2+2]光二量化を通じて光力学的効果を示す珍しい例を提示し、柔軟な光力学的アクチュエータの開発に向けた新たな可能性を示した。Ebpe分子のオレフィン部位を含む $\pi$ 共役の1次元積層構造は、結晶の機械的柔軟性と光二量化の両方を示し、二重の応答性を実現した。この結晶については、単結晶X線構造解析、3点曲げ試験、<sup>1</sup>H-NMRにより詳細な評価を行った。本研究の成果は、イオン性結晶の[2+2]光二量化反応を活用した柔軟な光アクチュエータ開発への道を切り開くものであると考えている。<sup>6</sup>

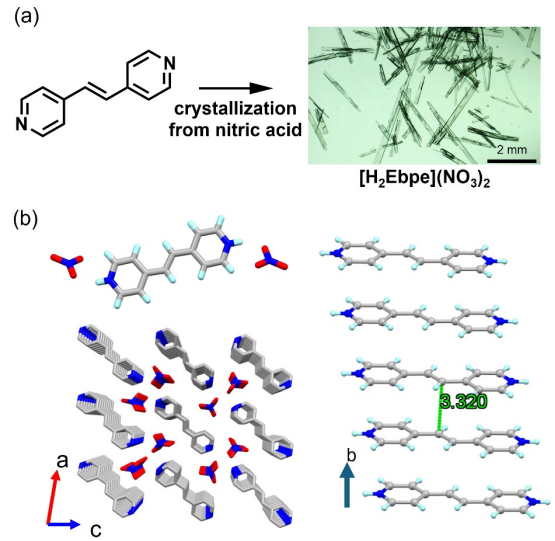


図3 (a) 結晶の外観 (b)の結晶構造

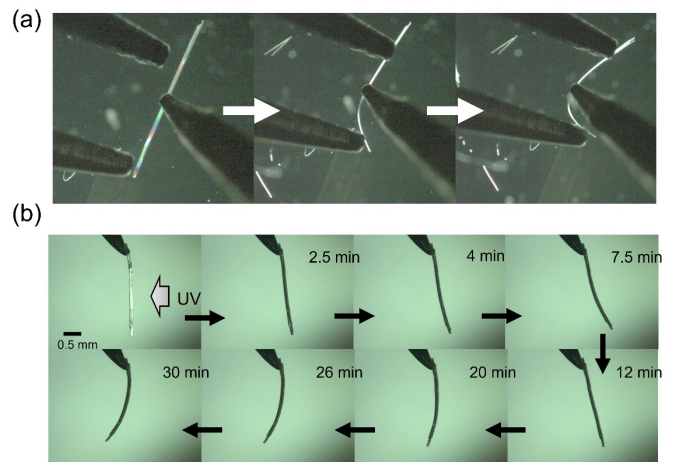


図4 (a) 弾性変形 (b)光照射による結晶の変形

#### 4. 最後に

本研究では、4-styrylpyridine (4spy)および(E)-1,2-bis(pyridin-4-yl)ethene (Ebpe)分子を水素結合や静電的相互作用にて並べることで、光反応速度の制御および結晶の形態制御によるフォトサリエント現象の変調を行った。単結晶構造解析によりそれらは、C=C間距離やC=Cの平行/交差の比率、プロトン化/非プロトン化、分子配列に大きく依存することが分かった。本研究は、「構造とフォトサリエント現象」の相関に関する重要な知見を提供し、更には機械的柔軟性と組み合わせることで、光アクチュエータの可能性を示した。

ここで少し研究の裏話を少し書きたいと思う。今回紹介した研究は、卒研究生3人によって行われたものである。使用した化合物はシンプルであり、簡単にフォトサリエント現象を示す化合物を見つけたかのように見えるかもしれないが、実際には多くのカルボン酸と共結晶化を試み、繰り返し再結晶やUV照射、時間ごとのNMR測定など、地道な作業が必要だった。学生にとっては単調でつまらなく感じられたかもしれないが、卒業後「論文になったよ」と伝えたとき、「会社で自慢します！」と喜んでくれたことが印象的だった。1年間という短い期間であったが、ともに研究できたことを嬉しく思う。

また、後半で紹介した硝酸塩結晶については、もともと錯体合成を目指していたが、単結晶構造解析の結果、有機硝酸塩として得られた偶然の産物である。再結晶に硝酸を用いたところ同様に大きな結晶が得られ、「硝酸も再結晶溶媒として使える」という新たな発見となった。また、単純な構造ながらも柔軟な機械的特性と光応答性を備えた、「コスパの良い」化合物となった。

本研究は、単調な作業の積み重ねや思わぬ偶然が、新たな発見へと繋がるという研究の醍醐味を改めて感じさせてくれた。また、学生たちともたらした成果は、今後の柔軟な光アクチュエータの開発や、新しい材料設計へのヒントとなることを期待している。

#### 謝辞

本研究は、JSPS「若手研究」、学術変革領域A「超セラミックス」公募研究の一環として行ったものである。本研究を実施するにあたり、卒業研究として行った当研究室の村家幸樹様、佐藤慧様、若林楓様、神奈川大学 小出芳弘先生、熊本大学 Yang Kim先生、千葉大学 楽満憲太先生のご協力に厚く御礼申し上げます。

#### 参考文献

- 1) P. Naumov, D. P. Karothu, E. Ahmed, L. Catalano, P. Commins, J. M. Halabi, M. B. Al-Handawi and L. Li, The Rise of the Dynamic Crystals, *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, **142**, 13256–13272.
- 2) G. M. J. Schmidt, PHOTODIMERIZATION IN THE SOLID STATE, *Pure Appl. Chem.* 1971, **27**, 647-678.
- 3) S. Kusumoto, K. Sato, K. Muraie, S. Masuda, K. Rakumitsu, Y. Kim and Y. Koide, Photosalient ionic cocrystal composed of trimesic acid and 4-styrylpyridine, *CrystEngComm*, 2023, **25**, 909–912.
- 4) S. Kusumoto, K. Sato, K. Rakumitsu, Y. Kim and Y. Koide, Photodimerization and Photosalient Effects of 4-Styrylpyridine Cocrystals Using Aromatic Poly(carboxylic acid)s as Hydrogen Bonding Templates, *Cryst. Growth Des.*, 2023, **23**, 8972–8977.
- 5) S. Kusumoto, Y. Kim and S. Hayami, Flexible metal complex crystals in response to external mechanical stimuli, *Coord. Chem. Rev.*, 2023, **475**, 214890.
- 6) S. Kusumoto, K. Wakabayashi, K. Rakumitsu, J. Harrowfield, Y. Kim and Y. Koide, Photo- and Stress-Induced Bending of (E)-1,2-Bis(pyridinium-4-yl)ethene Dinitrate Crystals, *Chem. Eur. J.*, 2024, e202401564.

#### 楠本壮太郎（くすもとそうたろう）

神奈川大学化学生命学部応用化学科・助教

略歴：2021年3月熊本大学大学院 自然科学教育部 博士後期課程修了・博士(理学)

現在の研究分野/テーマ：動的結晶、クロミック材料、分子磁性、有機無機ハイブリッド



## ■トピック■

# 色素増感型水分解光触媒における 逆電子移動反応の抑制

東京科学大学 理学院 山本悠可  
東京科学大学 理学院 前田和彦

## 1. はじめに

現在、地球温暖化や化石燃料の枯渇の懸念から新たなエネルギー源として水素に注目が集まっている。その水素のクリーンな生成方法の一つとして、色素増感光触媒による水分解がある。色素増感光触媒は、色素増感剤、金属酸化物半導体、助触媒で構成されており、以下のスキームで水素を生成する。まず、①色素が可視光を吸収し電子が励起される。その後、②励起状態の色素(色素<sup>+</sup>)から半導体の価電子帯に電子が注入され、③注入された電子が半導体表面、もしくは助触媒上でプロトンを還元し、水素を生成する。④電子を失い酸化された色素(色素<sup>+</sup>)は溶液中の電子ドナーから電子を受け取り基底状態(色素<sup>0</sup>)に戻る。水を電子ドナーとして用いることができれば、水を水素、酸素に分解する水分解が可能となるが、一般的に用いられる色素は酸化力が低く、色素増感型光触媒単独での水分解は難しい。また、酸素生成可能な光触媒と可逆な電子ドナーであるレドックスメディエーターを組み合わせた2段階の光励起を利用したZスキーム水分解システムによって水分解が可能となるが、これを達成した報告は少ない[1-3]。その理由として、電子ドナーの酸化種(電子セプター)の還元(逆反応)が考えられている。色素酸化種に電子を渡した後に生成する電子ドナー酸化種の還元反応は、プロトン還元反応より熱力学的に有利であり、容易に進行する。

著者らは、この逆反応をこれまで2つの方法で抑制してきた。1つは助触媒であるPtの担持法の検討である。層状酸化物半導体であるHfCa<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub>のナノシートに剥離し、Pt助触媒を吸着する手法を用い、PtをHfCa<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub>の層間に担持することによって、分子半径の大きなI<sub>3</sub><sup>-</sup>などの電子ドナー酸化種の接近を物理的に遮断することができ、電子ドナー酸化種の還元(I<sub>3</sub><sup>-</sup> + 2e<sup>-</sup> → 3I<sup>-</sup>)を防ぐことに成功した[3]。もう1つの方法はアニオン性ポリマー修飾である。色素増感光触媒の表面にアニオン性ポリマーを修飾し、アニオン性ポリマーとI<sub>3</sub><sup>-</sup>間に働く静電反発を利用し、光触媒表面への電子ドナー酸化種の接近を阻害することで、逆反応を抑制した[4,5]。本稿では後者のアニオン性ポリマー修飾について紹介する。

## 2. 表面修飾による逆反応抑制

著者らが開発した、逆反応の抑制のため層状化合物の層間にPt助触媒を修飾し、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層で表面を被膜した色素増感光触媒Ru色素/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt/HfCa<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub>は酸素生成光触媒として表面修飾を施したWO<sub>3</sub>とI<sub>3</sub><sup>-</sup>/I<sup>-</sup>レドックスメディエーターを組み合わせることでZスキーム水分解を達成した[3]。この色素増感光触媒は高い比表面積を有し、より多くのRu色素を表面に吸着可能である一方で、逆反応が起こる表面が増えることで、全体的な水分解反応効率が低下する可能性があった。そこで著者らはアニオン性ポリマー修飾を行った。色素増感光触媒表面にアニオン性ポリマーであるポリスチレンスルホン酸を修飾することにより、半導体表面へのI<sub>3</sub><sup>-</sup>の接近を阻害し、逆反応の抑制が可能であることが報告されている[6]。そのため、本色素増感光触媒においてもアニオン性ポリマー修飾を行うことで、逆反応の抑制、水分解反応効率の向上が期待される。既報[6]を参考に、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム(PSS)を修飾した結果、逆反応を抑制でき、水分解反応効率の向上が達成された[4]。また、さまざまなアニオン性ポリマーを検討した結果、ポリメタクリル酸ナトリウム(PMA)を修飾した際に、水分解反応効率が最大となり、420 nmの可視光照射下での見かけの量子収率(入射光子数に対する水分解反応に使われた電子数の比率)は5.1%、太陽光エネルギーの水素への変換効率は0.12%となり、色素増感光触媒を水素生成光触媒として用いた水分解系

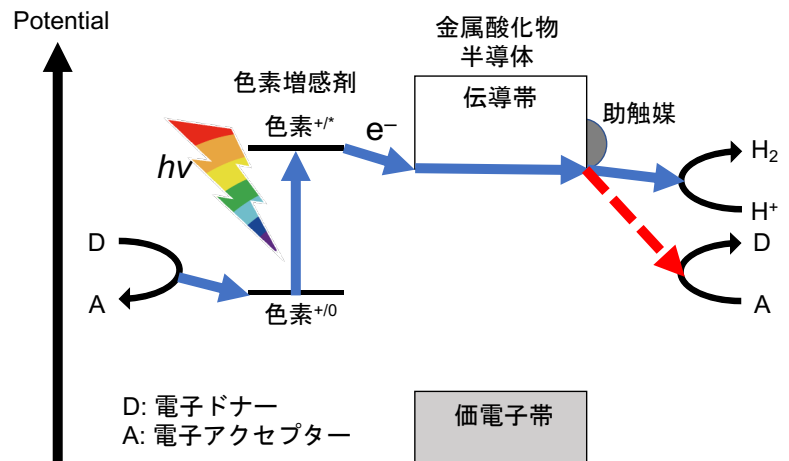


図1. 色素増感光触媒における電子移動過程  
実線: 正反応方向の電子移動, 点線: 逆反応方向の電子移動

の中で世界最高値を更新した[5]。

さらに、PMAを修飾した際に、反応効率が最大になった要因を明らかにするために、ペンシルベニア大学の Thomas E. Mallouk 教授と共同研究を行い、水溶液懸濁系での過渡吸収測定からキャリアダイナミクスの解明を行った。キャリアダイナミクスの解明は反応系と同じ懸濁系で行う必要があるが、光学的に不透明で光散乱が起こるため、懸濁系での過渡吸収測定は通常困難である。しかし、

Mallouk 研究室には粉末懸濁溶液での可視域の過渡吸収測定を目的としてカスタマイズした装置が配備されており、著者らはこれまでもこの装置を用いたキャリアダイナミクス解明の実験を行ってきた[7]。光触媒粉末を水溶液中に分散させた溶液を用い、Ru色素を励起させたのち、 $I_3^-$ の吸収の変化を観測することで、電子移動過程が追跡できる。未修飾試料に対し、アニオン性ポリマーを修飾した試料では、 $I_3^-$ との逆反応速度の低下が見られ、逆反応の抑制が確認された。一方で、アニオン性ポリマー修飾によってIと酸化されたRu色素との正反応速度の低下も見られ、正反応の抑制も確認された。また、PSS、PMAを比較すると、PSSの方が逆反応の抑制効果が高く、また、正反応の抑制効果も高かった。このことから、PMAを修飾した試料がPSSよりも高い水分解反応効率を達成した理由は、これまで反応効率に大きな影響を与えていた $I_3^-$ との反応性ではなく、Iとの反応性であることが示唆された。

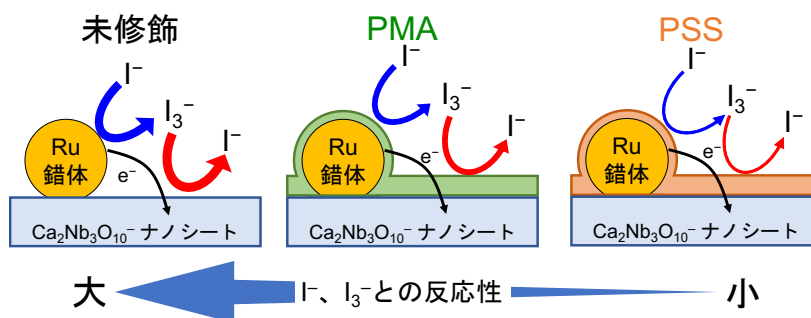


図2. アニオン性ポリマー修飾色素増感光触媒上での電子移動過程。

### 3. 最後に

本トピックでは色素増感光触媒を用いた可視光水分解における問題点と、著者らが行ってきた解決方法について紹介した。水分解において問題となっていた逆反応である $I_3^-$ の還元を、色素増感光触媒の表面をアニオン性ポリマーで修飾するだけで抑制し、また、アニオン性ポリマーの種類によって抑制効果が異なることも明らかにした。さらに、電子移動過程を過渡吸収測定により可視化することで、これまで問題視されてこなかった還元剤との反応も水分解反応効率に大きな影響を与えうることが明らかになった。今後、正反応を抑制せずに、逆反応のみを抑制することができれば、さらなる反応効率の向上が期待される。

### 謝辞

本研究は、文科省科研費学術変革領域研究A「超セラミックス」(JP22H05142, JP22H05148)およびJST-CREST (JPMJCR20R2)の支援を受けて行った。

### 参考文献

- 1) R. Abe, K. Shinmei, K. Hara, B. Ohtani, *Chem. Commun.*, 3577 (2009).
- 2) A. Nakada, T. Yokota, M. Ogura, N. Chang, O. Tomita, A. Saeaki, M. Ogasawara, R. Abe, *J. Chem. Phys.*, **160**, 044710 (2024).
- 3) T. Oshima, S. Nishioka, Y. Kikuchi, S. Hirai, K. Yanagisawa, M. Eguchi, Y. Miseki, T. Yokoi, T. Yui, K. Kimoto, K. Sayama, O. Ishitani, T. E. Mallouk, K. Maeda, *J. Am. Chem. Soc.*, **142**, 8412 (2020).
- 4) S. Nishioka, K. Hojo, L. Xiao, T. Gao, Y. Miseki, S. Yasuda, T. Yokoi, K. Sayama, T. E. Mallouk, K. Maeda, *Sci. Adv.*, **8**, ead9115 (2022).
- 5) H. Yamamoto, S. Nishioka, L. Xiao, Y. Miseki, K. Sayama, T. E. Mallouk, K. Maeda, *Solar RRL*, **7**, 2300629 (2023).
- 6) G. B. Saupe, T. E. Mallouk, W. Kim, R. H. Schmehl, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 2508 (1997).
- 7) S. Nishioka, T. Oshima, S. Hirai, K. Hojo, T. E. Mallouk, K. Maeda, *ACS Catal.*, **11**, 659 (2021).

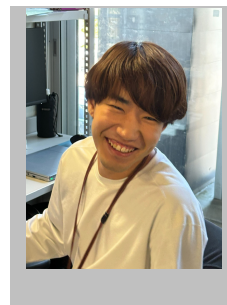
## 著者紹介

### 山本悠可（やまもと はるか）

東京科学大学理学院化学系・修士2年

略歴：2023年3月 東京工業大学理学院化学系卒業、2023年4月東京工業大学理学院化学系修士課程、2024年10月より東京科学大学理学院化学系修士課程在籍

現在の研究分野/テーマ：色素増感型光触媒を用いた水分解反応

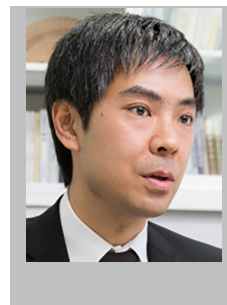


### 前田和彦（まえだかずひこ）

東京科学大学理学院化学系・教授

略歴：東京工業大学理学院化学系教授。日本学術振興会特別研究員（DC2）、ペンシルベニア州立大学博士研究員、東京大学助教を経て2012年8月より東京工業大学准教授。2022年4月より同教授。2024年10月より東京科学大学教授。

現在の研究分野/テーマ：光化学・触媒化学



## ■トピック■

## 新規水溶性インジゴの層状化合物内での安定化

関西学院大学 山口哲生

## 1. はじめに

著者は青山学院大学で学位取得後、タイ王国のVidyasirimedhi Institute of Science and Technology (VISTEC)にある小川誠教授の研究グループに移動し、粘土やメソポーラスシリカといった低次元系材料の研究をスタートさせた。その後、韓国のDongguk大学に異動し、今年4月から関西学院大学の増尾貞弘教授のもとで研究を続けている。つまり、初めて日本国内で低次元系材料の研究を行う。今回は、自己紹介も兼ねて韓国で行ったインジゴの光安定化について説明したい。

インジゴはジーンズをはじめとした染色に広く使用されており、その鮮やかな青色に加えて高い抗菌作用を持つため、重要な色素である。一方で、対称性の良い分子構造と分子内水素結合のせいで、水溶性に乏しく、光照射によるシス・トランス異性化を示さない(図1a)。水溶性のインジゴとして、フェニル基にスルホン酸を導入したインジゴカルミンが合成され、その低い生体毒性から内視鏡用の染料などとして用いられているものの、インジゴカルミンにも分子内水素結合が存在しているため、シス・トランス異性化を示さない。シス・トランス異性化を示すインジゴ誘導体として、オキソンドリン環の窒素を修飾した*N*-修飾インジゴが報告されている(図1b)。この修飾基に水溶性の置換基を導入することで、シス・トランス異性化を示す水溶性インジゴの開発が期待できる。ここで、インジゴの光異性化はエチレンやアゾベンゼンと類似の遷移状態を経由することが予想されるため、化学的に不安定なビラジカル状態の生成が懸念される。そこで、水中での安定化を目的として、層状複水酸化物(LDH)との複合化を試みた。

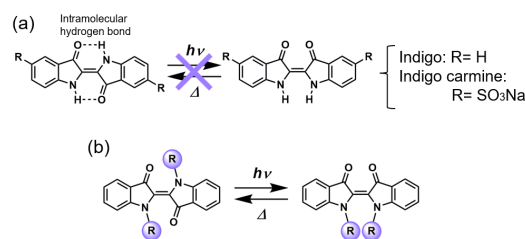


図1 (a) インジゴ、およびインジゴカルミンの分子構造、(b) *N*-修飾インジゴのフォトクロ

## 2. 新規水溶性インジゴの合成と複合化

図2に示すように、水溶性インジゴの前駆体(1)は既報論文を参考に行った<sup>2)</sup>。この前駆体1を、トリフルオロ酢酸を用いて加水分解することで、目的の水溶性インジゴ(IDC)を得た。(IDCの水溶液にLDHの前駆体である硝酸亜鉛と硝酸アルミニウムの水溶液と水酸化ナトリウム水溶液を同時に滴下することで、(IDC)のLDH層間への導入に成功した。合成の確認は粉末X線回折(XRD)測定、透過型電子顕微鏡(TEM)測定により行った。XRDの結果から層間距離は1.25 nmであることが明らかになった。この距離は密度汎関数法より得られた(IDC)のカルボキシ基間距離(0.59 nm)よりも長かったことから、これらのカルボン酸は真空中で熱力学的に安定なアキシャル配座ではなく、エクソリアル配座で安定化していることが示唆された(図2)。

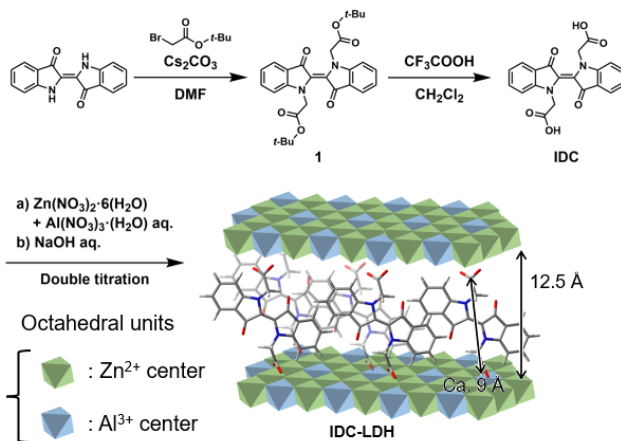


図2 インジゴ—LDH複合体(IDC-LDH)の合成

## 3. 水溶性インジゴの光安定性

IDCは637 nmに吸収を持ち、これまでに報告されてきたインジゴ誘導体と同様に青色を示す。IDCは「水溶性」と記述しているように水、およびエタノールといった極性溶媒に良く溶解し、ベンゼン、およびジクロロメタンといった低極性溶媒に

はあまり溶解しなかった。ところが、特に塩基性水溶液中では蛍光灯下で一晩も立たずに青色が退色し、黄色に変化してしまった。この変化を解明するため、核磁気共鳴(NMR)スペクトルと質量分析(MS)を行ったが、分解物の同定には至らなかった。IDCの光安定性を詳しく検討するため、種々の溶媒中で極大吸収波長に相当する可視光を照射し、吸光度の変化を追跡した(図4)。水やエタノールといった高極性溶媒中ではIDCの可視光の吸光度は300分の光照射で70-80%低下したのに対し、ベンゼンやジクロロメタンといった低極性溶媒中ではあまり分解は見られなかった。また、興味深いことに、期待していたシス・トランス異性化による吸収スペクトルの変化もほとんど見られなかった。このことから光異性化反応よりも光分解反応が優先して起こっていると考えている。

#### 4. インジゴ-LDH複合体 (IDC-LDH) の光安定性

上記のように分解機構については詳しく明らかにできなかったものの、極性溶媒中における光照射により分解していることから、光励起状態において、高極性溶媒と反応していると考えた。そこでLDHの層間にIDCを導入し、IDCを溶媒から隔離することを試みた。合成したIDC-LDHは656 nmに吸収を持つことから、インジゴ構造を保ったままLDH層間に導入されたと考えられる。IDC-LDHの粉末を種々の溶媒に分散させ、極大吸収波長に相当する可視光照射を行ったときの吸光度変化を図5に示す。IDC溶液と比較して、高極性溶媒中でも目立った分解は見られなかった。このことからIDCをLDH層間に固定することで光分解を防ぐことに成功した。IDC-LDHにおいてはシス・トランス異性化による吸収スペクトル変化は全く見られなかった。図2に示したようにIDCの2つのカルボキシル基が2層のLDHを橋渡しするような形で固定されることで、シス・トランス異性化が抑制されてしまったものと考えている。

#### 6. 最後に

本稿では新規水溶性インジゴの光安定性はLDH層間に導入することで改善することを紹介した。今後、インジゴ誘導体の分子設計や、LDHの陽イオン密度を変更することで、光異性化と光安定性を両立した複合材料の開発ができると期待し、研究を続けている。

#### 謝辞

本稿で紹介した研究はthe National Research Foundation of Koreaからの科研費の一環として実施されたものである。本研究の遂行にあたり、ご指導いただいたDongguk大学Jac-Min Oh教授に厚く御礼申し上げる

#### 参考文献

- 1) T. Yamaguchi, S.-M. Peak, S. Y. Lee, J.-M. Oh, in press.
- 2) C.Y. Huang, A. Bonasera, L. Hristov, Y. Garmshausen, B.M. Schmidt, D. Jacquemin, S. Hecht, *J. Am. Chem. Soc.* 139, 15205 (2017).

#### 著者紹介

##### 山口哲生 (やまぐちてつお)

関西学院大学生命環境学部・講師

略歴：(2016年3月) 青山学院大学大学院理工学研究科博士後期課程修了・博士(理学)、(2016年4月~2019年1月) Vidyasirimedhi Institute of Science and Technology (VISTEC)・博士研究員、(2019年10月~2024年3月) Dongguk大学・研究教授、(2024年4月~) 関西学院大学・講師

現在の研究分野/テーマ：光化学・材料化学

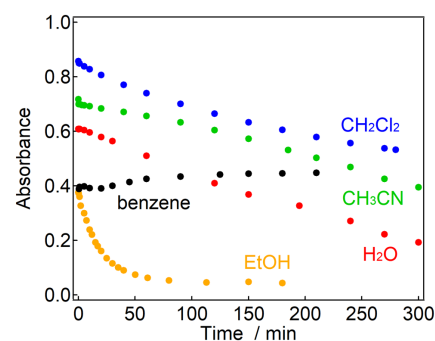


図4 水溶性インジゴの種々の溶媒中での光安定性

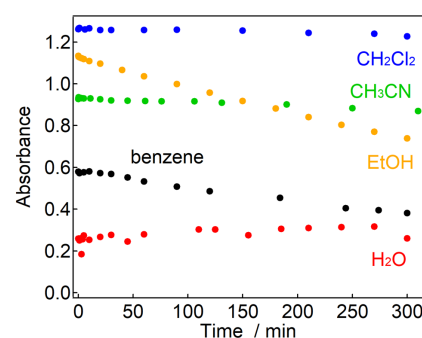


図5 水溶性インジゴ-LDH複合体 (IDC-LDH) の光安定性



## ■トピック■

# 歯科インプラント体の表面処理

東京科学大学 大学院医歯学総合研究科 三宅理沙, 丸川恵理子  
東京科学大学 総合研究院 生体材料工学研究 島袋将弥, 川下将一

## 1. はじめに

歯科インプラント治療は、歯が失われた際にその機能と審美性を回復するための重要な手段である。歯科インプラントは、口腔内に露出する上部構造（歯冠部分）、歯肉と接触する支台部（アバットメント）、顎骨と接触する歯根部（インプラント体）によって構成される。顎骨内に埋入されるインプラント体は、骨と強固に固定されると上部構造（歯冠部分）が接続され、最終的に咀嚼機能を回復することができる。インプラント体は生体の顎骨内に埋入されるため、生体適合性を担保する材料選択が重要である。インプラント体に用いられる材料には、タンタル（Ta）、ジルコニア（ZrO<sub>2</sub>）、チタン（Ti）などが挙げられる（表1）。Taは、生体適合性が極めて高い金属で、とりわけ耐久性に優れる。また、Taは表面に安定した酸化被膜を形成するため、腐食のリスクが低く、生体内環境下でも優れた耐食性を示す。しかし、Taは他の金属に比べて高価であることに加え、重く加工が困難なため、歯科インプラント体への応用は限定的である。ZrO<sub>2</sub>は、近年注目が高まっているセラミック材料であり、審美性と生体適合性に優れ、金属アレルギーのリスクがないことが利点である。しかしながらZrO<sub>2</sub>は、強度は優れるものの脆性材料であるため、疲労や単発荷重による破壊などが懸念されている。一方、Tiは、良好な機械的性質と耐食性を示すことに加え、骨との直接的な結合（オッセオインテグレーション）に優れることが利点として挙げられる。Tiの課題としては、金属色が薄い歯肉から透けて見えるなど、審美性に劣る点が挙げられるが、現在歯科インプラント体として最も広く使用されている材料である。

表1 各組織および材料の機械的特性と骨との結合様式<sup>1</sup>

	密度 (g cm <sup>-3</sup> )	破壊靱性 (MPa m <sup>1/2</sup> )	ヤング率 (GPa)	骨との結合様式
皮質骨 (顎骨)	1.8-2.0	2-12	10-20	—
海綿骨 (顎骨)	0.1-1.0	0.1-0.5	0.1-2	—
エナメル質	2.9-3.0	0.7-1.3	70-100	—
象牙質	2.0-2.2	2-3	15-20	—
Ti	4.5	55	110	接触性骨結合
Ta	16.6	50-75	186	接触性骨結合
ZrO <sub>2</sub>	6.0	6-10	210	接触性骨結合

Tiをインプラント体に応用する際は、その材料特性を向上させるために合金化することが一般的である。Ti合金は構成相（最密六方構造の $\alpha$ 相、体心立方構造の $\beta$ 相）によって分類することができる。とりわけ、Ti-6Al-4V合金は $\alpha+\beta$ 型Ti合金であり、インプラント体として最も応用されているTi合金である。Ti-6Al-4V合金は機械的性質と熱処理性のバランスに優れ、結晶粒の大きさや変態組織の制御によって比較的容易に強度を選定できる。一方、バナジウム（V）の毒性が懸念されるため、VフリーのTi-6Al-7Nb合金などもインプラント体として応用されている。また、骨組織とインプラント体の弾性率の相違によって惹起される応力遮蔽を防止するため、低弾性率を有するTi-13Nb-13Zr合金などの $\beta$ 型Ti合金も開発されている<sup>2</sup>。

インプラント体を構成するTiおよびその合金の表面は、オッセオインテグレーションを向上するために様々な表面処理が施されている。Tiの表面性状をコントロールすることで、初期の細胞やタンパクの接着を促進し、オッセオインテグレーションの早期獲得を目指すことが可能となる。一般的には、オッセオインテグレーションが獲得されるまでに2～3カ月の期間を要するとされているが、近年では埋入後ただちに上部構造を装着することで、審美および機能回復を早める手法が多く取り入れられており、インプラント体の表面処理技術の更なる発展が求められている。本稿では、臨床ニーズに基づいたTi

の表面処理技術の動向について、筆者の研究成果を中心に紹介する。

## 2. チタンへの表面処理について

Tiの表面処理技術には、マイクロアーク酸化 (MAO) 処理、サンドブラスト処理、酸エッチング処理、リン酸カルシウムコーティング等が挙げられる。以下に、湿式研磨およびその後にMAO処理あるいは酸エッチング処理を施したTiのSEM像を示す (図1)。

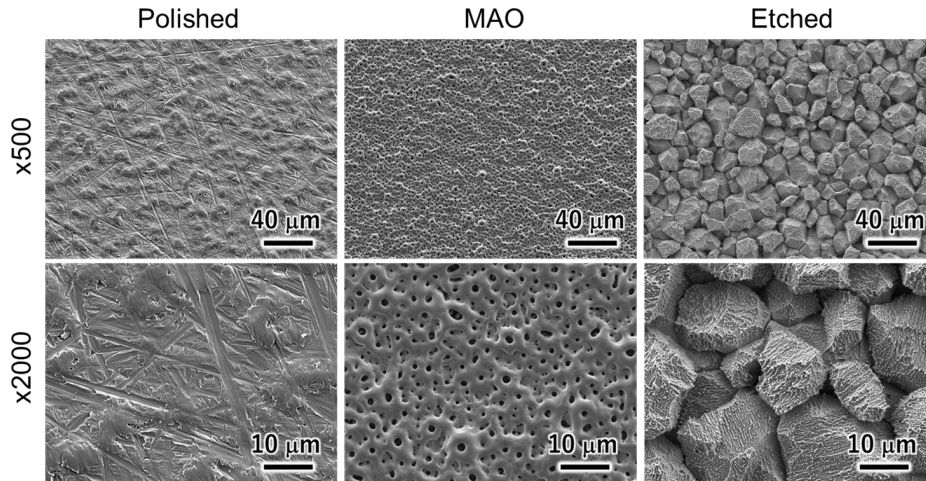


図1 各種表面処理 (湿式研磨 : Polished、MAO処理 : MAO、酸エッチング処理 : Etched) を施したTi表面のSEM像

表面処理方法の相違によってマクロ、ミクロともに多彩な表面形態が観察される。MAO処理や酸エッチング処理によってTi表面に多孔質構造や凹凸構造が形成され、表面粗さ (Ra) が増大することで、骨芽細胞等の接着を促進することができる (図2)。また、リン酸カルシウムコーティングとしてはハイドロキシアパタイトコーティングやβ型リン酸三カルシウムコーティングなどが挙げられる。リン酸カルシウムは骨の無機成分と類似した組成であるため、組成的な影響により骨形成を促進することができる。一方、これらの表面処理技術で形成した表面は細菌の付着も促進することから、細菌に対する抵抗性が近年になって重要視されている。インプラント治療では、合併症であるインプラント周囲炎が問題視されているため、最近の表面処理技術ではTi表面への抗付着性や抗菌性付与に関する手法に注目が集まっている。抗付着性は細菌付着を抑制する性質であり、細菌の死滅を伴うことはない。これまでのところ、ポリエチレングリコールなどの機能性分子を固定化することにより、Ti表面への抗付着性付与がなされている。抗菌性は細菌増殖を抑制する性質であり、材料表面に接着した細菌や表面近傍の細菌を死滅させることができる。これまでに、銀などの抗菌剤を活用することでTi表面への抗菌性付与が行われてきた。一方、抗付着性や抗菌性は、骨組織を形成する骨芽細胞に対しても影響を及ぼすことが課題として挙げられる。このため、細胞や生体組織に悪影響を及ぼすことなく、Ti表面に抗付着性や抗菌性といった機能を付与する必要がある。

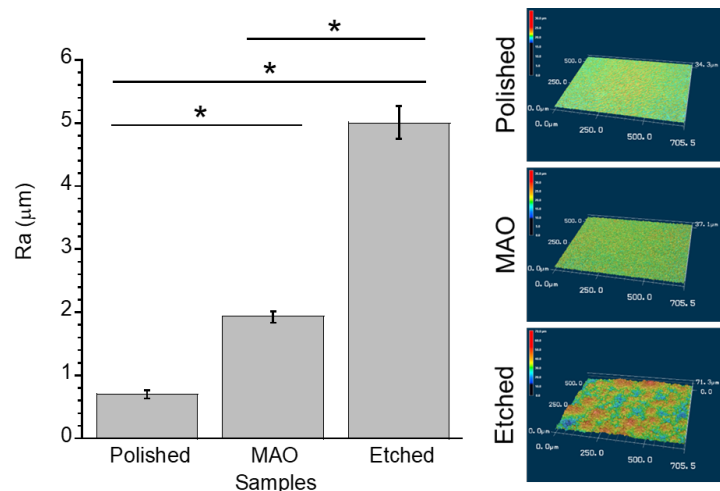


図2 各種表面処理 (湿式研磨 : Polished、MAO処理 : MAO、酸エッチング処理 : Etched) を施したTiの表面粗さ (Ra) (左) およびレーザー顕微鏡像 (右) ( $p < 0.05$ )

### 3. 生分解性マグネシウムコーティングについて

オッセオインテグレーションの早期獲得を目的とした新しい表面処理技術として、筆者は生分解性マグネシウム (Mg) コーティングに着眼している。Mgは生体必須元素であり、骨や筋肉を含む多くの組織に広く存在しているため、非常に高い生体適合性を示す。特に、Mgイオンは血管新生、骨芽細胞の分化や増殖を促進することで、骨形成に寄与することが報告されており、骨組織の再生において重要な役割を果たすことが期待される<sup>3</sup>。近年では、Mg合金の生体吸収性と生体適合性を活かして、整形外科領域や循環器・血管外科領域への臨床応用が為されている。Mg合金は最終的に生体組織と一体化するため、骨固定スクリューや血管用ステント等に用いた際、除去手術の必要がないことから、感染や麻痺のリスクを低減できる。しかし、Mgの強度の限界から、現在のところ比較的負荷が少ない部位に適用されることが一般的である。一方、歯科インプラントにおいては、埋入後の荷重を支える強度が不可欠である。そこで、Mgの優れた生体活性を活かしつつ、歯科インプラント本体としての強度を確保するために、チタン (Ti) などの高強度なインプラント材料の表面にMgコーティングを施すことが理想的であると考えた。さらにMgは溶解時にMgイオンの溶出とともに水酸化物イオンを生成するため、局所的なpH変化によって抗菌性を示すことが期待できる。また、カルシウム (Ca) は骨の主要な構成元素であり、優れた生体適合性を示す元素種である。これまでに、Caイオンが骨芽細胞の増殖や分化に寄与することが報告されている<sup>5</sup>。このため、MgとCaの合金化は、Ti表面および近傍の骨形成と抗菌性を向上することが期待できる。そこで筆者は、Mg-30Ca合金ターゲットを用いたマグネトロンスパッタリング (MS) を活用し、Ti表面にターゲット組成を反映したコーティング層の形成に取り組んでいる。純Mgターゲットを用いたMSをTi表面に施すと、結晶性の金属Mgを主成分としたコーティング層が形成されるが、Mg-30Ca合金ターゲットを用いてMSを行うと、MgとCaから構成される非晶質のコーティング層(以後、Mg30Caと表記)が形成される (図3A)。Mg30Caは生体内模擬環境下で急速に溶解し、多量のMgイオンの溶出と水酸化物イオンの生成に伴う局所的なpH変化によって*Staphylococcus aureus*に対して優れた抗菌性を示した (図3B)。さらに、Mg30Caの急速溶解後、Ti表面にはカルサイト (CaCO<sub>3</sub>) が析出していた。そこで、Mg30Ca溶解後にCaCO<sub>3</sub>が析出した試料に骨芽細胞様細胞 (MC3T3-E1) を播種して培養を行うと、未処理のTi試料に比べて有意に細胞増殖が促進した (図3C)。CaCO<sub>3</sub>はMC3T3-E1細胞の足場となり、Caイオンを細胞に供給したことで、細胞増殖が促進したと考えられる。また、MgイオンがCaCO<sub>3</sub>の安定性に寄与するという報告もあることから<sup>4</sup>、ターゲット合金組成によって生体内の石灰化を制御できることが示唆された。なお、Mg30Ca溶解時の抗菌性発現時には細胞毒性の発現も危惧されるが、比較的早期に溶解してしまうため、その影響は短期的であり、高濃度のイオンは体液によって拡散し、生体内で代謝されると考えられる。コーティング溶解後はCaCO<sub>3</sub>によって比較的長期的に骨芽細胞様細胞の増殖が促進されるため、Mg30Caコーティングの機能は時間経過とともに抗菌性から骨形成促進へと移行することが期待できる。

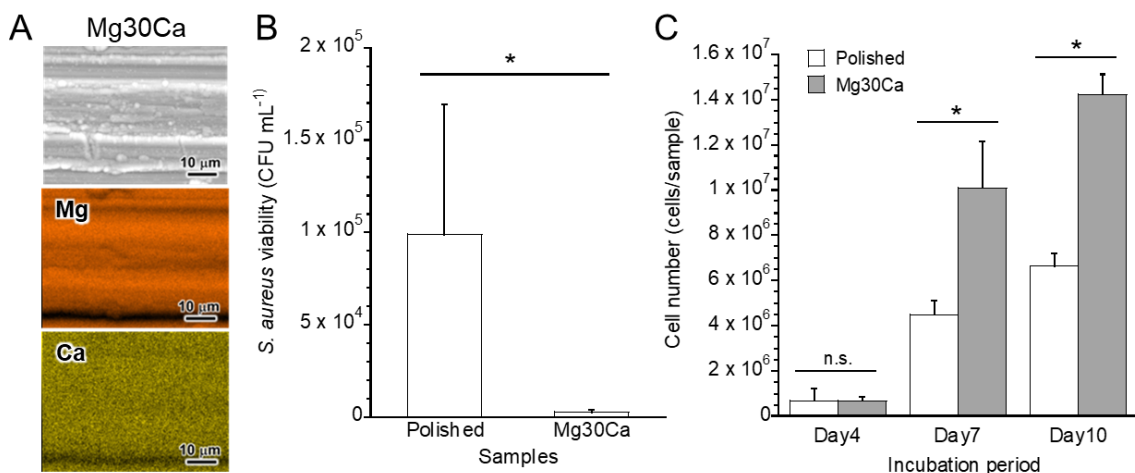


図3. Mg30CaのSEM像およびEDSマッピング像(Mg, Ca)(A)、湿式研磨またはMg30Caを施したTiに対する*S.aureus*を用いた抗菌試験結果(B)、および湿式研磨またはMg30Caを施したTiを生体内模擬溶液72 h浸漬後にMC3T3-E1細胞を播種、培養4~10日後の細胞数(C)( $p < 0.05$ )

Mg30Caは、溶解初期の抗菌性と溶解後の骨芽細胞様細胞の増殖促進が*in vitro*で実証された。臨床的な意義としては、埋入直後に抗菌性を示すことで初期の感染を予防し、埋入後は骨形成を促進することで早期の荷重負荷を許容する歯科インプラントとしての可能性を秘めている。近年では歯周病罹患患者の増加や、審美領域等に対する即時荷重インプラントのプロトコル確立が進められているため、時間依存的に抗菌性から骨形成促進へ機能変化するMg30Caによってこれらの臨床的なニ

ーズに対応できると期待される。一方、今回紹介した研究成果は、Mg30Ca溶解初期と溶解後の生体機能をin vitroで評価した結果であり、生体内においても同様の機能を発現するかは不明である。今後は、生体内でのMg30Caの溶解反応が生体組織にどのような影響を与えるのか、今後も検証を進めていく必要がある。

#### 4. 最後に

Mg合金は、海外では積極的な臨床応用が為され、製品として流通している。特に整形外科領域では、骨内で完全に溶解するMg合金インプラントはその除去手術が必要ないため、かなりの市場規模拡大が予想されている。一方で、日本国内ではまだ製品ベースでは開発が遅れているのが現状である。生体吸収性のMgによるデバイスは、国内ではクラスIV(高度管理医療機器)に分類され、開発に係る時間や費用上のコストが膨大であるため、その実用化のハードルはかなり高いと考えられる。将来的に海外製品の輸入に依存することなく、国内の生体材料開発が強化されていくことを期待するとともに、医療産業としてのMg合金のポテンシャルは高いと考える。今後も基礎研究者および臨床家としてその有用性の実証を進めていきたい。

#### 謝辞

本研究は、株式会社丸エム製作所の成田健吾氏および山中茂氏のご協力と、経済産業省 成長型中小企業等研究開発支援事業 JPJ005698、JST 次世代研究者挑戦的研究プログラム JPMJSP2120の支援を受けて実施した。

#### 参考文献

- 1) Ashby, M. F., & Jones, D. R. H. *Engineering Materials 1: An Introduction to Properties, Applications and Design* (4<sup>th</sup> edition). Elsevier. (2012)
- 2) 日本バイオマテリアル学会『バイオマテリアルの基礎』日本医学館 (2010)
- 3) H. Zhou, B. Liang, et al., Magnesium-based biomaterials as emerging agents for bone repair and regeneration: from mechanism to application. *Journal of Magnesium and Alloys*, **9**(3), 779-804. (2021).
- 4) Loste, E., Wilson, R. M., et al., The role of magnesium in stabilising amorphous calcium carbonate and controlling calcite morphologies. *Journal of Crystal Growth*, **254**(1-2), 206-218. (2003).
- 5) Maeno, S., Niki, Y., et al., The effect of calcium ion concentration on osteoblast viability, proliferation and differentiation in monolayer and 3D culture. *Biomaterials*, **26**(23), 4847-4855. (2005).

## 著者紹介

### 三宅理沙（みやけりさ）

東京科学大学 大学院医歯学総合研究科医歯学専攻・大学院博士課程

略歴：2021年3月 東京医科歯科大学歯学部歯学科卒業、2021年4月-2022年3月 東京大学医学部附属病院口腔顎顔面外科・矯正歯科。2022年4月 入学。

現在の研究分野/テーマ：インプラント表面性状



### 島袋将弥（しまぶくろまさや）

東京科学大学 総合研究院 生体材料工学研究所・助教

略歴：2020年3月 東京医科歯科大学大学院医歯学総合研究科・生命理工学系専攻修了（博士（工学））。2020年4月-2022年3月 九州大学大学院歯学研究院・特任助教。2022年4月-2024年9月 東京医科歯科大学 生体材料工学研究所・助教。2024年10月より現職。

現在の研究分野/テーマ：抗菌性材料、生体材料、光熱変換、表面処理



### 丸川恵理子（まるかわえりこ）

東京科学大学 大学院医歯学総合研究科・口腔再生再建学分野・教授

略歴：2000年3月 東京医科歯科大学大学院歯学研究科・博士課程修了（博士（歯学））。2002年4月 日本学術振興会 特別研究員。2017年4月-2021年7月 東京医科歯科大学大学院医歯学総合研究科顎口腔外科学分野・准教授。2021年8月より東京医科歯科大学大学院医歯学総合研究科口腔再生再建学分野・教授。2024年10月より現職。

現在の研究分野/テーマ：口腔組織（硬・軟組織）再生医療、骨補填材、インプラント表面性状



### 川下将一（かわしたまさかず）

東京科学大学 総合研究院 生体材料工学研究所・教授

略歴：1998年3月 京都大学大学院工学研究科材料化学専攻博士後期課程修了（博士（工学））。1998年4月-2004年3月 京都大学大学院工学研究科材料化学専攻・助手。2004年4月-2007年3月 京都大学大学院工学研究科附属イオン工学実験施設・講師。2007年4月-2007年10月 京都大学大学院工学研究科附属光・電子理工学教育研究センター・講師。2007年11月-2008年9月 東北大学特定領域研究推進支援センター・准教授。2008年10月-2019年3月 東北大学医工学研究科・准教授。2019年4月-2024年9月 東京医科歯科大学 生体材料工学研究所・教授。2024年10月より現職。

現在の研究分野/テーマ：無機生体材料学、セラミックバイオマテリアル



## ■ 関連学会レポート ■

## 第13回サマーセミナー2024 開催報告

毛利 恵美子(九州工業大学)

宮元 展義(福岡工業大学)

日本化学会「低次元系光機能材料研究会」は、無機ナノ粒子、錯体、酸化物、有機結晶、高分子、超分子、無機-有機複合物質などの材料の次元性を制御し、それに伴い電子・光物性などを引き出す研究にフォーカスして活動しています。本研究会では、低次元系の材料群を研究する（若手）研究者間の議論と交流を深める目的で、毎年夏季にサマーセミナーを開催しており、本年度は、低次元材料の分野で先進的な研究を展開する講師の先生方をお招きし、由布院温泉のFITセミナーハウスにて9/7(土)~9/8(日)の1泊2日のスケジュールで開催しました。

研究会は、土曜日の午後、九州大学の石田洋平先生(九州大学)の「二次元静電場を利用したナノ構造制御と機能性」と題した講演から始まり、最新の研究とともに学生時代からの国際的なフットワークの軽さを披露してくださいました。学生による講演をはさんで、北川宏先生(京都大学)の「未踏探索空間における革新的多元素ナノ物質の開発」と題した壮大な講演を拝聴することができました。施設提供のバイキング形式の夕食は、九州の新鮮な野菜・肉類が好評でした。その後は宮元准教授のセレクトによるワインを楽しみながら歓談し、各自温泉を楽しみました。

翌朝は、伊田進太郎先生(熊本大学)のご講演「無機ナノシート構造制御と機能創出」から始まり、ナノシートの実用的な視点にも立ったお話を伺うことができました。その後18件のポスター発表があり、審査員でもある教員と学生の間で熱心な議論が行われました。2日目のお昼ごろに口頭発表3名、ポスター発表5名に対する表彰式を行い、閉会となりました。各賞は、低次元系光機能材料研究会(井出裕介会長)をはじめ、日本粘土学会「粘土鉱物を利用した革電子機能性材料研究グループ」(鈴木康孝代表)、西日本ナノシート研究会(宮元展義会長)の3つの組織から贈呈されました。講師の先生の招待講演と学生を主体とした口頭・ポスター発表を通じて、温泉でリラックスしながら、この分野のさらなる発展に向けた議論と交流を深めることができました。次年度は、江口美陽先生(早稲田大学)のお世話で東京にて開催の予定です。奮ってご参加ください。



第13回サマーセミナー2024 集合写真 くじゅう連山をのぞむ会場内のデッキにて

## 日本化学会第105春季年会特別企画

世話人：山口大学 鈴木康孝

「低次元ナノ構造の光化学」

### 講演情報

- “ナノシートの光操作” 鈴木康孝（山口大学）
- “二次元静電場を利用した分子集合系の光機能” 石田洋平（九州大学）
- “高効率な多光子励起発光材料を用いた生体イメージング” 守友博紀（津山高専）
- “粘土コロイドによって弱束縛された色素の光物性” 中戸晃之（九州工業大）
- “常温液状 $\pi$ 共役分子・高分子の光機能制御” 中西尚志（物質・材料研究機構）

会期：3/26 13-15:40

会場：関西大学 千里山キャンパス（春季年会会場内（未定））

## ■ 編集後記 ■

低次元系光機能材料研究会ニュースレター第31号を無事発行することができました。卒論・修論・博士論文の追い込みが本格化する大変お忙しい時期にも関わらず、原稿を寄せてくださった先生方や編集に携わって下さった先生方に深く感謝いたします。

本研究会の主要メンバーは、層間化合物や細孔体など無機ベースの材料を主研究対象にしているため、執筆をお願いするにあたり「有機だけ大丈夫?」「次元関係あるかなあ、」というお声もいただきました。これに対して、「広い意味で固体であったり、光が関わるか構造があればなんでも良いですよ!」と半ば強引をお願いした次第です。結果的には、池田先生・楠本先生からは有機分子の集合体が織りなす得意な光化学挙動、山口先生からは無機-有機ハイブリッド構造体、山本様・前田先生からは錯体-半導体の複合材料、さらに島袋先生からは無機材料の医療応用に関して、と非常にバラエティに富んだトピックをご執筆いただきました。一見、バラバラに見える研究テーマですが、次元・構造によりさまざまな化学特性が出るのがわかると思います。これらは、古典的な均一溶液の化学では達成し得ない機能であり、本会の目指す研究志向の一つとなっております。みなさまには、これらのバラエティに富んだ化学を楽しんで頂けたら幸いです。

由井

2024年11月

日本化学会「低次元系光機能材料研究会」  
ニュースレター 31号, 2024 編集委員

新潟大学 由井 樹人

津山工業高等専門学校 守友 博紀