

大阪市立大学大学院工学研究科化学生物系専攻
有機材料化学研究室

教授 小島 誠也
講師 北川 大地

巻 頭 言

材料化学 教授 小島誠也

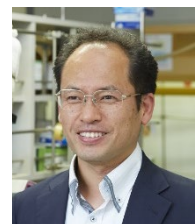
新型コロナの第二波が収束し落ち着きを取り戻し 10月から後期の授業が再開され、一部では対面授業も行われるようになりました。Go To トラベル、Go To イート、首相の交代、大阪都構想反対など、これまでの状況が一変したことに続き、新型コロナの第三波がこれまで以上に拡大を続けている真っ最中です。ウイルスの変異があるのか、ないのかはわかりませんが、少しの油断が後々大きな影響を及ぼしそうです。皆さんで十分注意して生活していくことが、現在では最も重要なことです。今回のニュースレターでは、2022年4月に開学予定の新大学の名称が『大阪公立大学』（仮称）に決定し、文科省に設置審の申請中であることから、大阪市立大学工学部化学バイオ工学科材料化学研究室の歴史と前身を振り返りたいと思い、筆を執りました。

化学バイオ工学科の前身は、1949年（昭和24年）の学制改革により大阪市立大学が設立され、その際に発足した理工学部の化学および応用化学グループが始めである。設立当初の化学系のメンバーは、（無機化学）中塚佑一教授・山寺秀雄助教授、（分析化学）黒谷壽雄教授・齋藤喜彦助教授、（物理化学）小泉正夫教授・加藤俊二助教授、（有機化学）目 武雄教授・平山健三助教授、（生物化学）久保田尚志教授・木松助教授、（有機工業化学）井本稔教授・垣内弘講師 であつたらしい。小泉先生はのちに東北大学に移られ、光化学では有名な先生である。井本先生は日本の高分子化学の先駆者であり、有機電子論でも有名である。

1959年（昭和34年）に理工学部が理学部・工学部に発展的分離独立し、工学部応用化学科として学科設置された。当時の教授メンバーは、無機工業化学講座（第1講座）長浦茂男教授、有機工業化学講座（第2講座）熊田誠教授、高分子化学講座（第3講座）井本稔教授の3講座であつたが、1963年（昭和38年）に反応工学講座（第4講座）に井本立也教授が就任され、翌年の1964年（昭和39年）には井本稔教授が新設された合成化学講座（第5講座）に移動された。なお、市大原子力研究所原子力調査研究室が工学部設立当初から新設され、教授に井本稔先生が兼任され、箕浦有二先生が助教授となられた（昭和39年から教授）。その後の変貌は工学部同窓会だよりに記載されているので、そちらをご覧ください。

その後、工学部における将来的なバイオ分野の重要性と発展を見据えて、1990年（平成2年）に応用化学科から生物応用化学科が独立新設され、その後、生物応用化学科は2005年（平成17年）に学科名称をバイオ工学科に改称し、2009年（平成21年）に応用化学科とバイオ工学科の連携を深め、将来の化学と生命科学を担う専門技術者・研究者を育成するために、両学科が統合し化学バイオ工学科が改設された。現在、エネルギー物質化学領域、分子科学領域、化学バイオプロセス領域、バイオサイエンス領域、バイオエンジニアリング領域の5領域とそれぞれの領域内に各研究分野が存在し、教育研究を続けている。前身の理工学部化学・応用化学グループ設立から数えて、70年以上の歴史があり、これまで数多くの優秀な卒業生が社会で活躍している。

材料化学（研究室）分野は1994年4月に大学院重点化に伴い新設され、初代教授に山田文一郎先生がなられた。同年、三浦洋三先生が助教授として昇任され、教授・助教授2名体制でスタートした。当時、応用化学科には属さず工学部共通部門として配置されたが、実質的には応用化学科の学生が卒業研究として配属された（のちに、応用化学科に移る）。1996年にB棟2階にあった応用化学科図書室およびコピー室（計4スパン）を材料化学分野の研究室として新しく改修し、現在のB201および202の実験室となっている。B203はもともと学科のセミナー室（2スパン）であつたがここも研究室となった。山田先生は高分子材料の合成およびラジカル重合挙動に関する研究に従事されていた。一方、三浦先生は安定ラジカル合成および磁気的特性の評価に関する研究に従事されていた。また、両先生に共通する研究として、安定ラジカルを媒介とするリビングラジカル重合に関する研究も行われていた。1999年4月には、三浦先生が高分子化学分野の教授に昇任し、高分子化学分野の松本章一先生が材料化学分野の助教授に昇任し、同年10月にセタルンド・パル博士が材料化学分野の助手として着任した。山田先生とともに、付加開裂型連鎖移動剤を用いた様々な特殊ポリマーの合成に着手されていたのがこの時期である。2003年9月末にセタルンド・パル博士は神戸大学



に移り、2004年3月に山田先生は定年退職を迎えた。なお、山田先生は2002年4月から2004年3月まで工学部長・工学研究科長を歴任された。2004年4月に、松本章一先生が教授に昇任し、筆者が助教授として着任した(2007年から准教授に職名変更)。2011年、松本先生は高分子化学分野へ移動し、筆者は材料化学分野の教授に

昇任した。2014年3月に北川大地氏が博士課程を修了し、博士(工学)を取得し、同年4月から日本学術振興会特別研究員(PD)としてアカデミアのキャリアをスタートさせた。北川博士は2015年4月に特任助教に、さらに2017年4月に専任の助教に就き、2019年4月に講師に昇任した。

材料化学分野の生い立ち

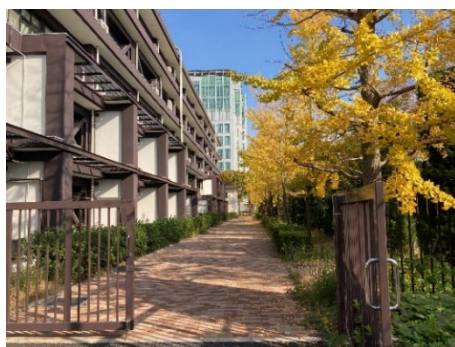
年度	教授	助教授/准教授	講師・助手/助教
1994	山田 文一郎	三浦 洋三 (助教授)	
1995			
1996			
1997			
1998		(高分子化学分野教授に昇任)	
1999		松本 章一 (助教授)	セタルンド・パル (助手)
2000			
2001			
2002			
2003	↓ (定年退職)	↓	(9月に神戸大学に転出)
2004	松本 章一	小島 誠也 (助教授)	
2005			
2006			
2007		(准教授)	
2008			佐藤 絵理子 (特任講師)
2009			
2010	(高分子化学分野に)	↓	(高分子化学分野に)
2011	小島 誠也		
2012			
2013			
2014			
2015			北川 大地 (特任助教)
2016			
2017			(助教)
2018			
2019			(講師)
2020	↓		↓



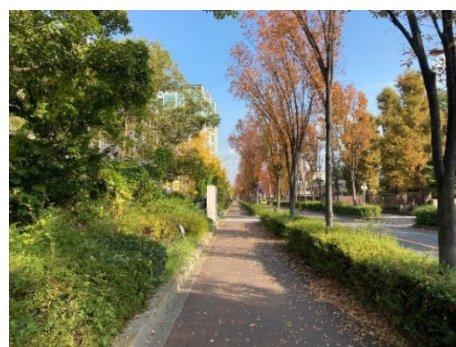
昭和39年の1号館 (ヤシの木が低い)



現在の1号館 (ヤシの木はありません)



B棟南側 (奥に学情が見える)



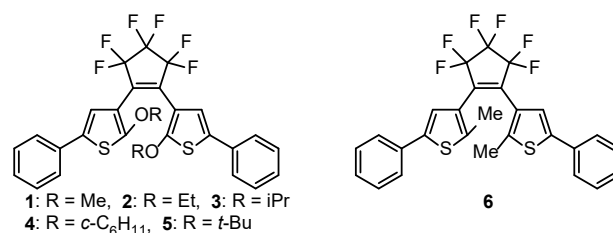
B棟南側の道路

フォトクロミズムとは光照射による吸収スペクトルの異なる二つの異性体間の可逆的異性化のことであり、その性質を示す化合物をフォトクロミック化合物と呼ぶ。しかし、このフォトクロミック化合物の光異性体は一般的に室温で光化学的に、あるいは熱的に元の無色の異性体に戻ってしまうため、着色状態を保持することが難しい。また、着色を保持できたとしても、再生利用には不向きとなる。それを解決するためには、着色した異性体が高温、例えば 100°C を超える温度で熱的にあるいは光化学的に無色の異性体に戻ることが望ましい。それを解決するフォトクロミック化合物の研究が行われている [1-4]。

ジアリールエテンは熱不可逆性や耐疲労性を持つフォトクロミック化合物であり、二つの芳香族置換基がチオフェンを有するジエニルエテンはよく研究されている。特に、エテン部にペルフルオロシクロペンテン環を有するジエニルペルフルオロシクロペンテン誘導体はフォトクロミック化合物として有名である。

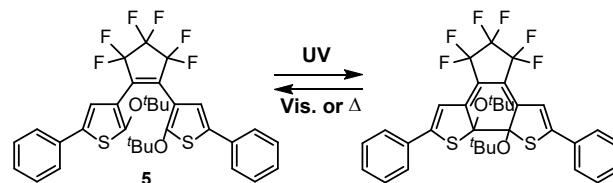
Scheme 1 には、反応点炭素にアルコキシ基が結合したジエニルエテン 1~5 を示す。また、一般的によく研究されている反応点炭素にメチル基を有するジエニルエテン 6 も示している。Table 1 には、これらのジエニルエテンの閉環反応量子収率 ($\Phi_{c \rightarrow o}$) および開環反応量子収率 ($\Phi_{o \rightarrow c}$) を示す [1,2]。ジエニルエテン 1~5 は、メチル置換体 6 に比べて、閉環反応量子収率には大きな違いはないが、開環反応量子収率については $10^2 \sim 10^3$ 倍小さい。これは、反応点炭素にアルコキシ基を導入することで光退色が抑えられることを示している。これはアルコキシ基の存在により開環反応過程における励起状態の活性化障壁が大きいためである。しかし、*t*-ブトキシ基を置換した場合には、閉環量子収率は他のアルコキシ基を置換した場合とほとんど同じであるが、開環反応量子収率は 100 倍ほど高く、メチル基とほぼ同等の値を示した。アルコキシ基のかさ高さによって分子ひずみが起こり、閉環体の安定性が低下し、結果的に閉環体の励起状態が

高くなったためと考えられる。



Scheme 1. Molecular structure of dithienylethenes 1-6.

次に、ジエニルエテン 1~6 の着色状態の熱安定性を Table 1 に示す。メチルおよびメトキシ置換体では熱的に安定であるが、置換基がかさ高くなると、着色状態は不安定になり温度を上げると開環体に戻る。しかし、かさ高い *t*-ブトキシ基を導入すると、Scheme 2 に示すように着色状態が室温でも熱的に元に戻る。すなわち、Figure 1 に示すように、ジエニルエテン 5 の着色状態は 30 °C においても 2 時間程度の半減期を持つ。Figure 2 に示すように、退色反応速度定数の温度依存性から、活性化エネルギーは 91.7 kJ/mol、頻度因子は $5.7 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ と求まっている。1~6 の活性化エネルギーおよび頻度因子を Table 1 にまとめている。



Scheme 2. Photochromism of diarylethene having sterically hindered *t*-butyl group at the reacting positions.

他の置換基の可能性について、フェノキシ基を置換した場合を考える。フェノキシ基は、アルコキシ基に含まれるため光退色反応量子収率が抑えられ、またかさ高い置換基でもあるので熱により、開環反応が起こりやすくなると考える。しかし、アルコキシベンゼンはプロトン化されるとアルキル基と酸素の間の結合が容易に開裂

Table 1. Cyclization and cycloreversion quantum yields of 1-6 in *n*-hexane and Arrhenius parameters for the thermal cycloreversion reaction of the closed-ring isomers in decalin.

Compound	Substituent at the reacting positions	$\Phi_{o \rightarrow c}$	$\Phi_{c \rightarrow o}$	$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$	A / s^{-1}	Ref.
1	OCH ₃	0.44	1.7×10^{-5}	137	2.1×10^{13}	1
2	OCH ₂ CH ₃	0.48	2.5×10^{-4}	129	5.5×10^{12}	1
3	OCH(CH ₃) ₂	0.46	6.6×10^{-4}	123	5.5×10^{12}	1
4	OC ₆ H ₁₁	0.43	6.4×10^{-4}	120	1.4×10^{12}	1
5	OC(CH ₃) ₃	0.48	3.1×10^{-2}	91.7	5.7×10^{11}	2
6	CH ₃	0.59	1.3×10^{-2}	139	1.3×10^{13}	5

してしまうため、強酸の存在下での反応の場合には向かないと考える。

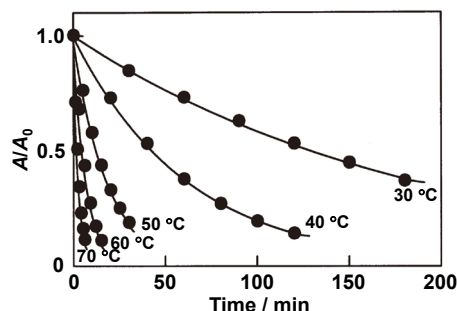


Figure 1. Thermal fading curves of the closed-ring isomer for **5** in decalin [2].

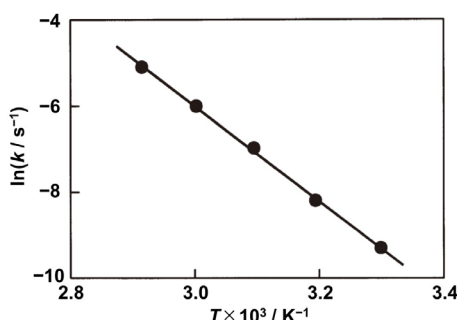


Figure 2. Temperature dependence of the thermal fading rates of the closed-ring isomer for **5** in decalin [2].

また実用例として紫外線で色が変わることを利用して、子供の紫外線の浴びすぎを防止する用途に使えると考える。離乳食時期の子供に必要な栄養素としてビタミンDが上げられる。ビタミンDは食事からに加えて太陽光からも得ることができるため、この時期の子供に日光浴は必要である。しかし紫外線の浴びすぎもよくない。そこである一定量の紫外線を浴びると変色するジアリールエテンを導入したものを子供に身につけさせておくことでその子供が紫外線を浴びすぎているか否かが一目でわかる。そしてそれは時間がたつと色が消えるため、再利用が可能である。また、曇っていても紫外線は出ているということから、その日の紫外線量をこれで確かめ、意図としない日焼けを防ぐことができると考える。

【引用文献】

- [1] K. Morimitsu, K. Shibata, S. Kobatake, M. Irie, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 4574-4578.
- [2] K. Morimitsu, K. Shibata, S. Kobatake, M. Irie, *Chem. Lett.* **2002**, 572-573.
- [3] S. Kobatake, I. Yamashita, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 7611-7618.
- [4] Y. Sato, D. Kitagawa, S. Kobatake, *Tetrahedron* **2019**, *75*, 130487 (7 pages).
- [5] M. Irie, T. Lifka, S. Kobatake, N. Kato, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4871-4876.

研究室での最近の受賞等

第10回CSJ化学フェスタ2020において、瀬戸佑弥君が優秀ポスター賞を受賞しました。

【オンラインポスター発表】

ジアリールエテン被覆型量子ドットの発光ON/OFFスイッチングにおける被覆数依存性

瀬戸佑弥、北川大地、金大貴、小島誠也

第10回CSJ化学フェスタ2020 (web開催、2020年10月20-22日)



第10回CSJ化学フェスタ2020において、宮本瞭太郎君が優秀ポスター賞を受賞しました。

【オンラインポスター発表】

シクロデキストリンに包接されたジアリールエテンのフォトクロミック特性と光耐久性向上

宮本瞭太郎、北川大地、小島誠也

第10回CSJ化学フェスタ2020 (web開催、2020年10月20-22日)



第39回固体・表面光化学討論会において、東口拓矢君が優秀発表賞を受賞しました。

【オンライン口頭発表】

ウンデシル基を有するジアリールエテン双晶の特異な光誘起結晶形状変化における双晶の接合面の影響

東口拓矢、北川大地、小島誠也

第39回固体・表面光化学討論会 (web開催、2020年11月13-14日)



日本結晶学会2020年度年会において、磯辺茉実さんが学生講演賞を受賞しました。

【オンラインフラッシュトーク】

1,2-ビス(2,5-ジメチル-3-チエニル)ペルフルオロシクロペンテンの結晶成長とフォトメカニカル挙動

磯辺茉実、北川大地、小島誠也

日本結晶学会2020年度年会 (web開催、2020年11月27-28日)

