

ソフトクリスタル

高秩序で柔軟な応答系の学理と光機能



第2回公開シンポジウム集合写真



SOFT CRYSTALS
Science and Photofunctions of Flexible Response
Systems with High Order

News Letter No.4

July, 2018



SOFT CRYSTAL TODAY

ソフトクリスタルに適した Si-Si σ 結合を持つジシラン化合物の探索： C=C π 結合と似て非なる化合物群（山野井 慶徳）.....	1
ソフトクリスタルの猫歩き（後藤 仁志）.....	3

TOPICS	5
--------------	---

REPORT

第 2 回公開シンポジウム	7
2018 年度第 1 回ソフトクリスタル領域全体会議.....	9

FRONTIER

ESIPT 機構に基づく多様な発光挙動を示す 有機ソフトクリスタルの開発（務台 俊樹）.....	12
光励起キャリアの時間・空間・エネルギー分解計測（福本 恵紀）.....	13
低分子化合物の自己集合で形成する超分子ゲル（山中 正道）.....	14

ソフトクリスタルに適した Si-Si σ 結合を持つジシラン化合物の探索： C=C π 結合と似て非なる化合物群

山野井 慶徳

東京大学大学院理学系研究科・准教授
(A01-03 研究代表者)



新学術研究領域「ソフトクリスタル」が始まって1年が経ちました。我々の研究グループも研究が軌道に乗り出し、これから研究をさらに加速していかなければいけないと思うと身の引き締まる思いです。私は20年近く前からケイ素を中心とした化合物群の合成と機能探索に関する研究を行っており、ここ数年間は Si-Si σ 結合を有するジシラン化合物に興味を持って研究を進めています。¹ 理学部3年生の「無機化学II」の講義で14族元素に関連して、これまでは「Si-Si σ 結合は電子の束縛が弱く、C=C π 結合と反応性や物性が似ている。」と類似点のみを説明していました。研究の過程で偶然にもジシラン化合物を実際に自分で扱ってみると C=C π 結合と相違点があることが分かってきました。この点については教科書では言及がなく、最近ではトピック的に「固体状態の光物性が異なる。また弱い刺激で物性が変化する現象も確認され始めている。」と教え始めています。

例えば、最近報告した芳香族環状ジシラン化合物 **1** の固体（結晶）状態の発光の様子を図1(a)に示します。² これらは固体状態では強い発光を示しますが、これは固体状態での消光原因の1つである π - π スタッキングが存在しないことによるものであり、その様子は図1(b)に示すように単結晶 X 線構造解析からわかります。また図1(c)の直鎖状芳香族ジシラン化合物 **2** は、熱安定性が非常に高く分解しにくいことも分かりました。ITO 基板に真空蒸着した電極が EL 特性を示

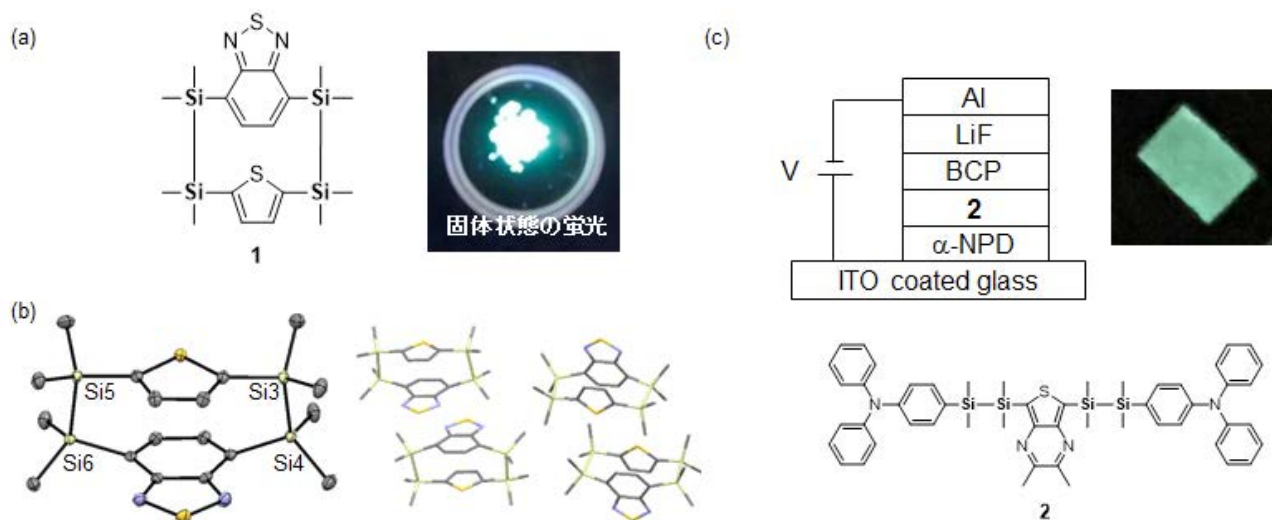


図1. (a) 固体状態で蛍光を示す環状ジシラン化合物 **1** とその応用。(b) 環状ジシラン化合物 **1** の単結晶 X 線構造解析。(c) 直鎖状ジシラン化合物 **2** の EL 材料への応用。

すことから、将来的に発光デバイスに応用可能です。³ Si-Si σ 結合の利点は C=C π 結合と異なり結合が自由に回転するところにもあります。従って様々なコンホメーションを取り、それに伴い結晶パッキングも変化すると考えられます。図2のジシラン化合物 **3** を調査しているところですが、結晶多形を発現し、それに伴い第二次高調波発生 (SHG) の強度が大きく変化することを見いだしています。この現象をさらに探究し、弱い外部刺激により可視光レーザー強度の ON-OFF が可能な材料への展開も期待できます。

Si-Si σ 結合を持つジシラン（またはオリゴシラン）化合物は合成例が少なく、光機能性官能基を導入したものは殆ど知られていません。これは有効な合成方法が開発されていなかったことによります。我々の開発した手法で多くのジシラン化合物を創製することで、ソフトクリスタルに関する新しい知見を得ていきたいと考えています。

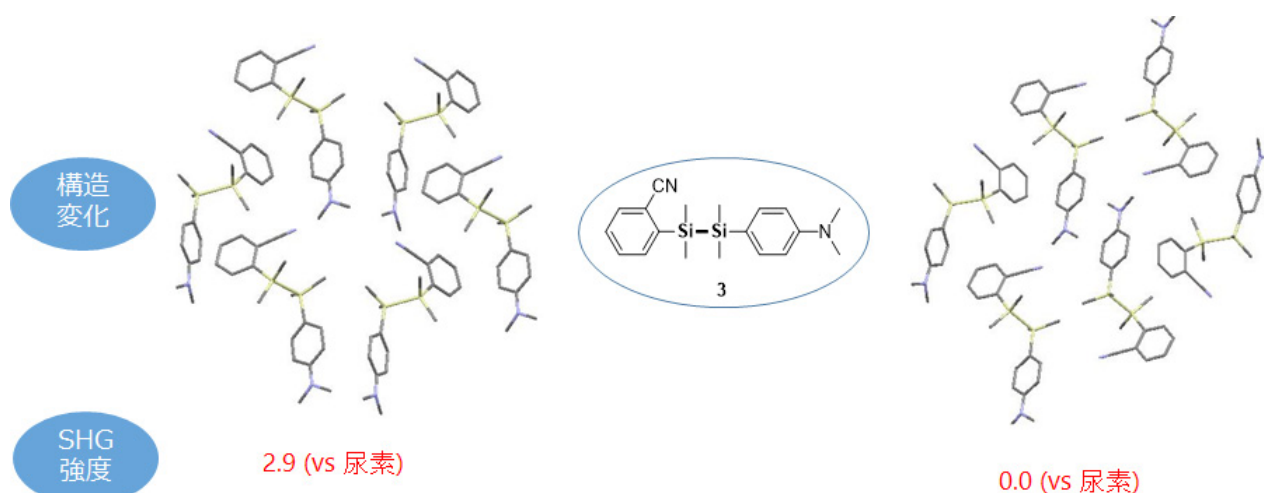


図2. SHG を示すジシラン化合物。

1. a) Y. Yamanoi, H. Nishihara, *J. Org. Synth. Chem. Jpn.* **67**, 778–786 (2009). DOI: [10.5059/yukigoseikyokaishi.67.778](https://doi.org/10.5059/yukigoseikyokaishi.67.778).
b) M. Shimada, Y. Yamanoi, H. Nishihara, *J. Org. Synth. Chem. Jpn.* **74**, 1098–1107 (2016). DOI: [10.5059/yukigoseikyokaishi.74.1098](https://doi.org/10.5059/yukigoseikyokaishi.74.1098).
2. M. Shimada, Y. Yamanoi, T. Ohto, S.-T. Pham, R. Yamada, H. Tada, K. Omoto, S. Tashiro, M. Shionoya, M. Hattori, K. Jimura, S. Hayashi, H. Koike, M. Iwamura, K. Nozaki, H. Nishihara, *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 11214–11221 (2017). DOI: [10.1021/jacs.7b05671](https://doi.org/10.1021/jacs.7b05671).
3. T. Usuki, M. Shimada, Y. Yamanoi, T. Ohto, H. Tada, H. Kasai, E. Nishibori, H. Nishihara, *ACS Appl. Mater. Inter.* **10**, 12164–12172 (2018). DOI: [10.1021/acsami.7b14802](https://doi.org/10.1021/acsami.7b14802).

■ ソフトクリスタルの猫歩き

後藤 仁志

豊橋技術科学大学大学院工学研究科・准教授

(A02-04 研究代表者)



新学術領域「ソフトクリスタル」では、様々な分子性結晶が呈する新奇な現象を標的に、その学理の確立と新たな機能の開拓を目標としています。特に我々のグループ（A02-04 班）はソフトクリスタルを扱うことができる計算化学技術の開発し、実験と計算の結果を踏まえてソフトクリスタルの相転移メカニズムを明らかにしていきたいと考えています。この一年間、既にいくつかのソフトクリスタルを対象に研究を進めてきましたが、共通する課題とそれらの解決法が見えてきましたので、近いうちにご紹介したいと思います。本稿では、我々が CCDC が主催する CSP (Crystal Structure Prediction: CSP と略される) ブラインドテスト^[1]に挑戦し、その過程で改めて認識させられた課題の一つについて少し考えてみたいと思います。

それは分子性結晶には多形構造がたくさん存在するという事です。実験で多形構造を観測する場合、多くても2、3種類だと思います。ところが、結晶構造予測を行うと数千から数万のオーダーでユニークな多形構造を結晶エネルギーポテンシャルの極小点として見つけることができます。実験事実と異なるこの計算結果をどのように解釈すれば良いのでしょうか？これは、結晶構造予測に関わる研究者の間でも共通の疑問となっていて、様々な可能性が議論されています。^[2]

私の解釈は次のように分類されます。(1) 計算精度の不足によるアーティファクト：つまり、計算で使われた結晶ポテンシャルは現実の結晶ポテンシャルを完全に再現しているわけではいため、実際には存在しない構造が極小点になっている。(2) 計算技法上の問題：結晶エネルギーポテンシャルの表面が比較的平坦な場合、極小点に至る前に最適化が終了し、本当は一つの極小点のはずが複数の異なる構造として残ってしまう。(3) 観測上の問題：結晶構造を観測するとエネルギーが加わり、それによって多形間を隔てるエネルギー障壁を越えることができるようになる。そのため多形間転移が生じ、最終的に安定構造や準安定構造しか観測されない。

(1) と (2) は計算技術の問題であり、このプロジェクトにおいて我々 A02-04 班が解決していきたいと思います。特に (1) については力場パラメータの最適化によって結晶力場の精緻化を図り、(2) では結晶構造の最適化技術を高度化することによって対応することができます。実際には難しい問題がありますが、ここでは詳細を省きます。

さて問題は (3) であり、言わば「シュレディンガーの猫」的な課題です。X線や電子線等の解析はもとより、赤外やラマンによる振動スペクトル解析等においてもエネルギーが結晶に加わることになるため、ごく小さなエネルギー障壁を超えて別の多形構造に移することは可能です。理論的には、誰も観測していない状態での一自由度当たりの並進自由エネルギー $(1/2)kBT$ が一

つの目安となります。この温度因子に基づく格子振動と分子内振動、およびそれらのカップリング（個人的には、これらを合わせて結晶振動と呼んでいます。）は、ソフトかハードかに関わらず分子性結晶の結晶振動と多形間転移（相転移）および構造揺らぎとの関連性を考える上で極めて重要であることはわかっていました。「ソフトクリスタル」は、規則正しい結晶構造・周期構造を持つ安定な構造体でありながら、特定の弱い刺激で容易に構造変換や相転移を起こすことが特徴です。^[3] この様に定義されたソフトクリスタルは、少なくとも $(1/2)k_B T$ よりも、もう少し高いエネルギー障壁で囲まれた結晶エネルギー極小構造であることが分かります。室温で相転移するのであれば、およそ $10 \sim 15$ kcal/mol 以下のエネルギー障壁であると見積ることができます。下図は A01-01 班が見出した分子ドミノ型相転移を示すソフトクリスタルの安定構造が、ある低波数の結晶振動モードに沿って動いていく様子を表しています。黄色が開始点で、紫を経由して緑の構造に至ります（その他はグレー）。初期エネルギーを比較的高く設定して運動の様子を見ることで、結晶構造の振動が多形間相転移の様子をより明確に表現できることを期待しています。『これから、「ソフトクリスタルの猫」が歩いていく様子』をつぶさに観察していきたいと思います。

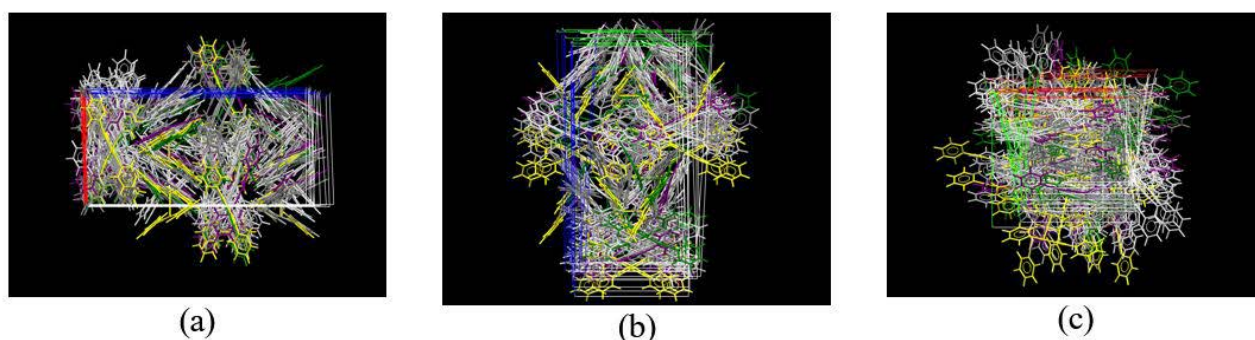


図1 結晶振動モードに沿った動力学シミュレーションのスナップショット重ね合わせ

[1] A. M. Reilly, et al., *Acta Cryst. B*, **72** (4), 439-459 (2016) [DOI:10.1107/S2052520616007447](https://doi.org/10.1107/S2052520616007447)

[2] S. L. Price, *Chem. Soc. Rev.*, **43** (7), 2098-2111 (2014) [DOI: 10.1039/c3cs60279f](https://doi.org/10.1039/c3cs60279f)

[3] 「新学術ソフトクリスタル」 <https://www.softcrystal.org/>



■ 新学術研究「ソフトクリスタル」公募班メンバー

新学術領域研究「ソフトクリスタル」の平成30年度公募研究として、以下の31名の研究代表者が採択されました。公募班代表者の先生方には、これから2年間、本研究領域にご参画いただく予定です。

公募班 A01 ソフトクリスタルの形態開拓

「多孔性結晶のソフト化による刺激応答性異方伸縮ソフトクリスタルの開発」

小門 憲太（北大院理）

「多孔性分子導体を基盤とした導電性ソフトクリスタルの創製」

井口 弘章（東北大院理）

「金属酸化物ソフトクリスタルの創製と機能制御」

鈴木 康介（東大院工）

「フェロセン環状オリゴマーを鍵とする2次元ソフトクリスタルの創成」

佐藤 弘志（東大院工）

「粉末結晶解析による有機バイポクロミック結晶の創製と結晶転移機構の解明」

植草 秀裕（東工大理）

「柱型環状分子を基にした弱刺激応答性ソフトクリスタルの創成」

生越 友樹（金沢大生命研）

「内在性細孔を持つイオン性結晶を用いた格子欠陥誘起型ソフトクリスタルの創製」

酒田 陽子（金沢大理工）

「遷移金属化学種による分子性結晶の構造柔軟性と機能に関する理論化学」

榊 茂好（京大福井センター）

「キラリティー制御が可能なソフトクリスタルの開拓」

松本 有正（奈良女子大自然科学）

「高分子ソフトクリスタルの創製と光機能の開拓」

池田 富樹（中大研究開発機構）

公募班 A02 ソフトクリスタルの構造開拓

「分子結晶における励起状態と発光過程の理論的解明」

岩佐 豪（北大院理）

「ソフトクリスタルの放射光その場構造観測」

西堀 英治（筑波大数理）

「分子配列能を備えた多孔性結晶細孔におけるソフトクリスタリゼーション法の開発」

田代 省平（東大院理）

「多色発光性有機ソフトクリスタルの創製と機械的刺激応答性の定量解析」

伊藤 傑（横国大院工）

「高速AFMを基盤としたソフトクリスタルの構造物性ダイナミクス評価技術の確立」

内橋 貴之（名大院理）

「光で創る金属錯体系ソフトクリスタル」

持田 智行（神戸大院理）

「D- π -A型蛍光性色素のメカノフルオロクロミズムの解明とソフトクリスタル群の構築」

大山 陽介（広大工）

「ソフトクリスタルにおける光誘起電荷分離・電荷再結合発光過程の制御」

嘉部 量太（九大最先端有機光エレクトロニクス研究センター）

公募班 A03 ソフトクリスタルの物性・機能開拓

「ソフトクリスタル挙動を示すキラル希土類配位高分子の合成と光機能評価」

長谷川 靖哉（北大院工）

「ソフトクリスタルの熱的特性精密測定と熱・分光イメージングによる熱応答制」

森川 淳子（東工大物質理工）

「ソフトキラル分子結晶による刺激応答性室温円偏光蓄光材料の創生」

平田 修造（電通大院情報理工）

「ソフトクリスタルを構成する分子集団の構造変型ダイナミクスの実時間観測」

岩村 宗高（富山大院理工）

「液晶の深化によるソフトクリスタルの創製と機能開拓」

尾崎 雅則（阪大院工）

「双安定性有機材料におけるテラヘルツ超高速スイッチング」

中嶋 誠（阪大レーザー研）

「ソフトクリスタルにおける刺激応答構造変化の1粒子発光観測」

立川 貴士（神戸大分子フォトサイエンス研究センター）

「テーブルトップ型超高速電子線を用いたソフトクリスタルの光誘起現象の動画撮影」

羽田 真毅（岡山大院自然）

「水素結合型遷移金属錯体によるナノ多孔質結晶とPCE T伝導機構の研究」

田所 誠（東理大理）

「電場応答性ソフトクリスタルの光電子デバイスへの応用」

大久保 貴志（近大理工）

「固体電気化学反応を利用したソフトクリスタルの光学特性制御」

吉川 浩史（関西学院大理工）

「磁性・電気伝導性交差相関物性型ソフトクリスタル素子の創製と光物性制御」

石川 立太（福岡大理）

「新たな光機能を付与したペロブスカイト材料の開拓」

木下 卓巳（東大先端研）



■ 第2回公開シンポジウム

2018年5月25日（金）に、本領域の第2回公開シンポジウムを北海道大学フロンティア応用科学研究棟レクチャーホールにて開催しました。本領域研究者ならびに評価グループの徳丸克己先生、橋本和仁先生、文部科学省学術調査官の岩倉いずみ先生、安藤妙子先生を含め98名の参加者のもと、盛大に開催されました。シンポジウムでは、加藤昌子領域代表による領域の概要紹介の後、各研究班の班長3名が現在までの成果について報告を行いました。研究成果報告では、ソフトクリスタルの新たな物性・機能の開拓に加え、ソフトクリスタルの新奇な機能発現をもたらす分子集合体の構造変化について判明した新たな知見が報告されました。本領域が発足してまだ1年に満たないにもかかわらず、分子結晶材料やそれを用いたデバイスの創製に関わる研究者と、分析・計測・シミュレーション技術の開発に携わる研究者の間の綿密な連携により、「ソフトクリスタル」の学理の確立に向けた研究成果が既に出始めていることについても報告がありました。また、本領域の評価グループとしてご参画頂いている橋本和仁先生より、ソフトクリスタル研究の意義とその学術的・産業的な価値創造に関する可能性についてご講演を賜りました。最後に、評価グループの徳丸克己先生より、これまでの計画班の着実な研究の進展への高い評価と、公募班の加入によって研究実施体制が更に強化されることによる本領域への期待について、大変励みとなるお言葉を頂きました。

また、本シンポジウム開催に先立ち、領域研究者によるグループミーティングを行いました。ここでは、ソフトクリスタルの構造・物性の解明に向けた分析法について、物質創成および分析・シミュレーション技術の開発に関わる研究者間で意見交換を行い、課題や今後の方向性を確認しました。最後に、本シンポジウムの開催にあたり、会場のご準備から当日の会議運営においてご尽力頂きました、A01班 加藤昌子氏、小林厚志氏、吉田将己氏ならびに関係諸氏に厚く御礼申し上げます。

文責 宮武 智弘

プログラム

新学術領域研究「ソフトクリスタル」 第2回公開シンポジウム

日時： 2018年3月5日（月）～3月7日（水）

会場： 北海道大学フロンティア応用科学研究棟レクチャーホール

14:00～14:10 代表挨拶 加藤 昌子（北大院理）

14:10～14:40 A01班「ソフトクリスタルの形態開拓における研究トピックス」
加藤 昌子（北大院理）

14:40～15:10 A02班「ソフトクリスタルの構造開拓における研究トピックス」
伊藤 肇（北大院工）

15:10～15:40 A03班「ソフトクリスタルの物性・機能開拓における研究トピックス」
石井 和之（東大生産研）

ーソフトクリスタル講演会ー

16:00～16:40 「ソフトクリスタル領域は学術研究か、それとも応用を視野に入れた基礎研究をめざすのか？」
橋本 和仁（物質・材料研究機構 理事長）

16:40～17:00 講評



研究成果発表（加藤昌子氏 領域代表・A01 班長）



研究成果発表（伊藤 肇氏 A02 班長）



研究成果発表（石井和之氏 A03 班長）



ご講演の様子（橋本和仁先生 評価グループ）



ご講評の様子（徳丸克己先生 評価グループ）



シンポジウム参加者による記念撮影

2018年度第1回ソフトクリスタル領域全体会議

2018年5月26日（土）には、前日の第2回公開シンポジウムに続き、2018年度第1回ソフトクリスタル領域全体会議が北海道大学フロンティア応用科学研究棟で行われました。数多くの応募があった公募研究の中から採択され、本年度より本研究領域にご参画いただくこととなった公募研究班の先生方を含めた初めての領域会議です。評価グループからは徳丸克己先生と北川進先生、文部科学省学術調査官からは岩倉いずみ先生と安藤妙子先生にもご参加いただき、会議前半では、本領域代表である加藤昌子氏からのご挨拶に続いて、本研究領域事務局である石井和之氏から「これまでの経過報告と今後の活動」について、今年度採択された公募班の先生方に対して説明がありました。その後、前日の公開シンポジウムでご発表された各研究班班長を除く8名の各班研究代表者による計画研究テーマについての内容説明、研究成果、今後の展開などについて講演が行われました。会場の多くの先生方から各講演者に対してご質問やご提案が活発に行われ、予定時間を超えても白熱した議論が行われました。そして、今回の全体会議について、評価者である北川進先生と徳丸克己先生よりご講評をいただき、「新学術領域研究における共同研究の重要性」や「研究の独創性の世界的認知の大切さ」について、研究班員を含め、参加者一同、認識を新たに致しました。また、その他会議では今後の活動方針についても議論し、シンポジウム開催などの各種アウトリーチ活動、若手研究者の育成・支援について計画を策定しました。今回、関連分野のリーディングサイエンティストとして会議にご参加頂いた東北大学大学院教授・山下正廣氏からは随所での射た貴重なご意見を頂戴し、大いに議論を盛り上げて頂きました。心より感謝申し上げます。

会議後半では、会場を移して今回採択された公募班の先生方による公募課題の研究内容をまとめたポスター発表を行っていただきました。各研究者の特色ある物質合成・結晶試料作製技術、物性および構造計測・解析技術、計算化学によるシミュレーション技術等について意見交換を通じて互いの理解を深め、共同研究を促進して研究をさらに深化させることにつながる有益な意見交換を行うことができました。最後に、本会議の開催にあたり、会場のご準備から当日の会議運営に至る随所でご尽力頂きました加藤昌子氏の研究グループの皆様、小林厚志氏、吉田将己氏ならびに関係諸氏に厚く御礼申し上げます。

文責 塩塚 理仁



研究成果発表（高見澤 聡氏・A01-02 班長）



研究成果発表（山野井 慶徳氏・A01-03 班長）



研究成果発表（平野 崇氏・A02-02 班長）



研究成果発表（佐藤 文菜氏・A02-03 班長）



研究成果発表（後藤 仁志氏・A02-04 班長）



研究成果発表（山中 正道氏・A03-02 分担）



研究成果発表（龔 劍萍氏・A03-03 班長）



研究成果発表（小林 範久氏・A03-04 班長）



ご講評の様子（北川 進先生 評価グループ）



ご講評の様子（徳丸克己先生 評価グループ）



ポスターセッションの様子



ポスターセッションの様子

ESIPT 機構に基づく多様な発光挙動を示す 有機ソフトクリスタルの開発

務台 俊樹

東京大学生産技術研究所 物質・環境系部門・助教
(A01-01 研究分担者)



同じ化学構造を有する分子が固体中の分子配列の違い（結晶多形など）に依存して異なる発光特性を示す多形依存型発光や、熱や圧力などで発光が変化する刺激応答性発光は、ソフトクリスタル分野における重要な研究ターゲットといえます。我々は、初期の成果として、テルピリジンの結晶発光の on-off スwitchング¹⁾、ピレン系化合物のメカノクロミック発光²⁾、そして励起状態分子内プロトン移動（excited-state intramolecular proton transfer, ESIPT）発光の結晶相転移による発光色制御³⁾を報告しました。用いている ESIPT 発光を示す分子は O-H...N の分子内水素結合を有し、光励起にともないプロトンが窒素に移動し発光緩和します。これまでに発光強度のスイッチング⁴⁾や発光色変化（図 1）⁵⁾など、さまざまな多形依存型発光を示すことがわかっており、刺激応答性発光の可能性も示唆されています。今後、これら発光の機構解析を進めるとともに、より発展的な分子設計に基づく新たな発光性ソフトクリスタルの開発を目指します。

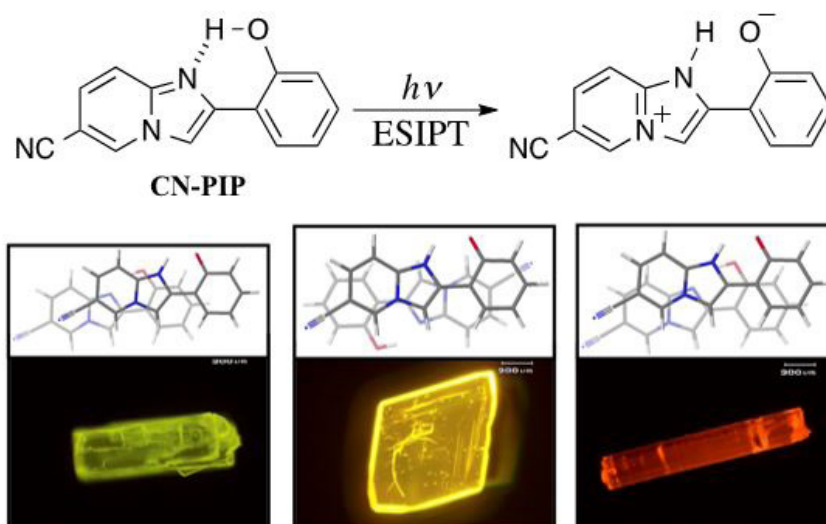


図 1. CN-PIP の多形依存型 ESIPT 発光

- 1) T. Mutai, H. Satou, K. Araki, *Nat. Mater.* **4**, 685-687 (2005). DOI: [10.1038/nmat1454](https://doi.org/10.1038/nmat1454)
- 2) Y. Sagara, T. Mutai, I. Yoshikawa, K. Araki, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 1520-1521 (2007). DOI: [10.1021/ja0677362](https://doi.org/10.1021/ja0677362)
- 3) T. Mutai, H. Tomoda, T. Ohkawa, Y. Yabe, K. Araki, *Angew. Chem., Int. Ed.* **47**, 9522-9524 (2008). DOI: [10.1002/anie.200803975](https://doi.org/10.1002/anie.200803975)
- 4) T. Shida, T. Mutai, K. Araki, *CrystEngComm*, **15**, 10179-10182 (2013). DOI: [10.1039/C3CE41742E](https://doi.org/10.1039/C3CE41742E)
- 5) T. Mutai, H. Shono, Y. Shigemitsu, K. Araki, *CrystEngComm*, **16**, 3890-3895 (2014). DOI: [10.1039/C3CE42627K](https://doi.org/10.1039/C3CE42627K)

■ 光励起キャリアの時間・空間・エネルギー分解計測

福本 恵紀

高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所・特任助教

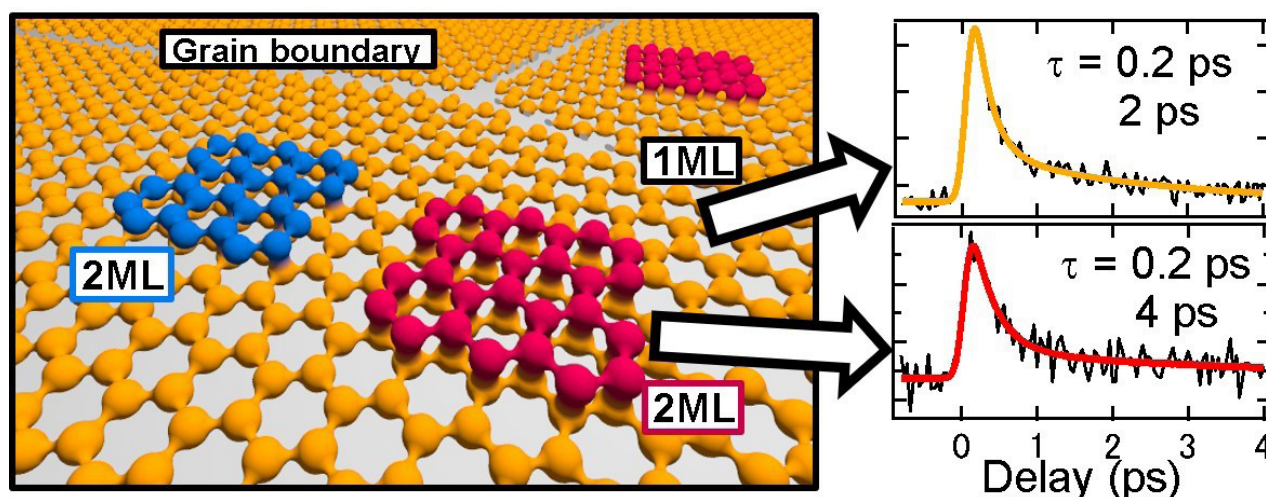
(A02-03 研究分担者)



不均一系の非平衡状態を可視化することを目的とし、フェムト秒パルスレーザーを光源としたポンプ - プローブ法と光電子顕微鏡を組み合わせた時間分解光電子顕微鏡 (TR-PEEM) を立ち上げました。時間と空間分解能は、それぞれ 100 fs と 100 nm です。光源のエネルギーを UV 領域で選択できることで、(光励起) 伝導体キャリアのみをエネルギー分解的に観測できます。

観測の一例を図 1 に示します。CVD 法で作製したグラフェンでは、顕微ラマン分光や TEM、AFM 測定によりミクロンサイズの 2 層領域が確認されました。TR-PEEM 法により、1 層領域と 2 層領域で光励起キャリアの寿命がピコ秒オーダーで異なることを観測しました^[1]。

これまでに、グラフェンやトポロジカル絶縁体などの 2 次元材料からワイドギャップ半導体 (SiC, GaN, TiO₂, Ga₂O₃ など) まで、ほとんどの半導体材料に TR-PEEM 法が適用できることを確認しています。このように汎用性が高く、かつ高分解能の装置は他にありません。「ソフトクリスタル」における新しい知見が得られるよう貢献していきます。



[1] Keiki Fukumoto, Mohamed Boutchich, Hakim Arezki, Ken Sakuran, Daniela Di Felice, Yannick J. Dappe, Ken Onda, and Shin-ya Koshihara, *Carbon* **124**, 49-56 (2017) DOI: [10.1016/j.carbon.2017.08.032](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.08.032)

■ 低分子化合物の自己集合で形成する超分子ゲル

山中 正道

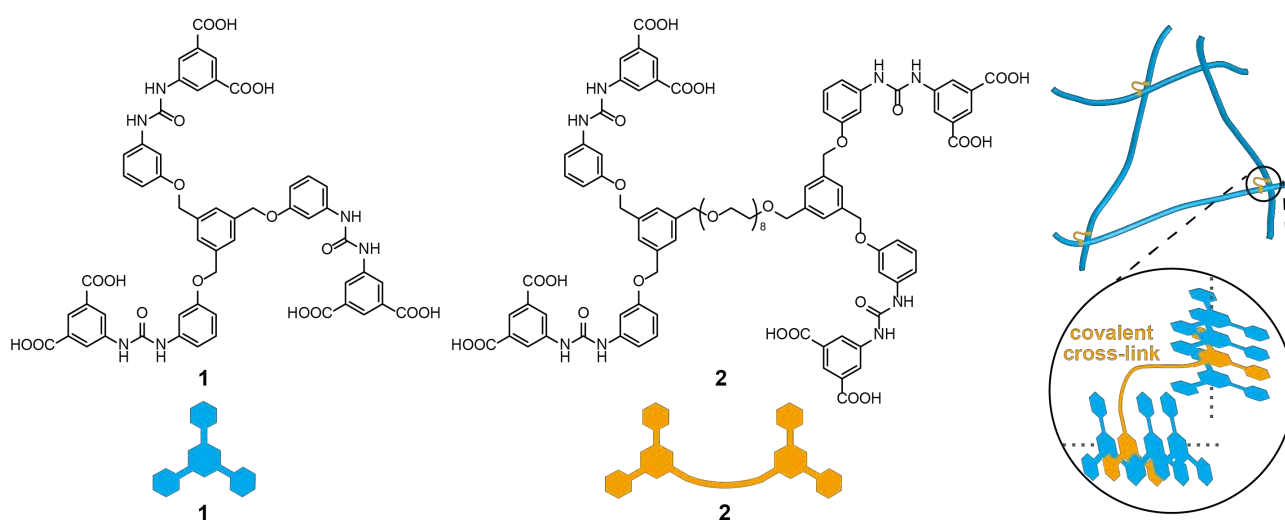
静岡大学理学部・准教授

(A03-02 研究分担者)



低分子量の有機化合物が自己集合することで形成する超分子ゲルは、高い柔軟性を有する新規材料として興味深い研究対象です。我々の研究グループでは、三回対称構造を有するトリスウレア化合物が低分子ゲル化剤として機能することを見出し、様々な超分子ゲルを開発してきました^[1]。超分子ゲルは、柔軟性に起因する刺激応答性などの機能を発現する一方で、その強度が低いことが解決すべき課題です。我々は、超分子ゲルに化学架橋点を導入することで、超分子ゲルを高強度化できると考えました。

親水基としてカルボキシ基を有する両親媒性トリスウレア化合物 (**1**) は、超分子ヒドロゲルを形成します^[2]。この超分子ヒドロゲルを調製する際、**1**と構造の類似した二量体 (**2**) を添加すると、**2**は超分子ヒドロゲルを形成する繊維状集合体間を共有結合で架橋するであろうと考えました。実際に、**1**と**2**より調製した超分子ヒドロゲルは、**1**のみより調製した超分子ヒドロゲルよりも高い強度と安定性を有していました^[3]。そして、**2**の添加量に関して詳細に検討した結果 **1**:**2** が 95:5 の場合に最も良好な結果が得られました。現在は、この方法の一般性を、種々の低分子ゲル化剤において検証しています。



[1] M. Yamanaka, *Chem. Rec.* **16**, 768-782 (2016). DOI: [10.1002/tcr.201500282](https://doi.org/10.1002/tcr.201500282)

[2] M. Yamanaka, et al. *Chem. Asian J.* **10**, 1299-1303 (2015). DOI: [10.1002/asia.201500274](https://doi.org/10.1002/asia.201500274)

[3] H. Sawada, M. Yamanaka, *Chem. Asian J.* **13**, 929-933 (2018). DOI: [10.1002/asia.201800217](https://doi.org/10.1002/asia.201800217)

新学術領域「ソフトクリスタル」ニュースレター

第4号 平成30年7月31日発行

発行責任者：加藤昌子（北海道大学大学院理学研究院）

編集責任者：石井和之（東京大学生産技術研究所）

<https://www.softcrystal.org/>

Copyright©2018 Soft Crystal. All Rights Reserved.