

高次複合光応答分子システムの 開拓と学理の構築

目次

寄稿：

キレ、コク、それと薫り 入江正浩 1

研究紹介

- デザインドイオンマテリアルの光駆動スイッチング 前田大光 2
- 多分子協調場としてのフレキシブル光応答分子の機能集合システム構築 齊藤尚平 4
- 二光子で駆動する高分子光アクチュエーターの開発 池田富樹 6
- レーザー誘起相分離過程に現れる溶液内微小構造を基礎とした不斉合成反応場の開拓 梶本真司 8

会議報告

- 第3回公開シンポジウム・第3回若手セミナー 鎌田賢司 10
- 第1回「高次複合光応答」若手の会 廣瀬崇至・北川大地 12
- The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2015) 武藤克也 14

ニュース一覧 16

領域略称「高次複合光応答」
文部科学省科学研究費補助金
新学術領域研究（平成 26-30 年度）
領域番号 2606

寄稿：キレ、コク、それと薫り

評価グループ 入江 正浩

先日の第3回公開シンポジウムにおいて述べたことを、少し補足することにします。新学術領域研究の目的は、新しい学術領域、分野を創り上げることにあります。その学術領域が、世界に認知され、広がっていくことが期待されています。それでは、その新しい学術領域を価値あるものとするには、どのように考えていけば良いでしょうか。

最近、研究、あるいは研究者の評価を頼まれる機会が増え、そのたびに、良い研究とは何か考えさせられています。研究に関する多くのデータが入手可能になり、それらを用いて評価することが一般的になってきています。例えば、論文数、被引用件数、あるいは研究者の *h*-number などは、Web of Science あるいは Scopus などで簡単に調べることができます。これらの数字がその研究の質を現しているかと言えば、そうとも言えないような気がします。少なくとも、最低の数値があることが前提とはなりますが、その中で、どの研究が、あるいはどの研究者が優れているかを判断することは、それほど容易なことではありません。しかし、なんとではなく「これは良い研究だ」と感じることはできます。絵画や音楽を鑑賞するのと同じです。

「良質な研究」を言葉で表現できないものかと考えたのが「キレ、コク、薫り」の3つです。最初のキレとコクはビールの味を表現するのに良く使われている表現です。随分昔に、アサヒビールから「スーパードライ」が発売されたときに、この表現が使われたと記憶しています。ビールの味ではなく、研究にこの言葉を当てはめると、次のようになりそうです。「キレ」とは、その研究の発想が斬新で、思いもかけない切り口から攻めており、最適の研究手法が使われており、なおかつ、得られた結果がこれまでにない特別な情報を含んでいる場合に言えそうです。これまでの研究を引きずっていると思われるときは、キレはないと判断されます。しかし、キレがあるだけでは、良質な研究とは言えません。単発で、深みのない研究は、一時はもてはやされても、すぐに忘れ去られます。良質な研究には「コク」が要求されます。その研究をすすめれば、新しい分野が拓けてくる、思いもかけない深い解釈が生まれてくる、研究をすすめればすすめるほどに、さらに新しい発見がある研究こそが「コク」のある研究と言えます。「コク」のある研究は多くの研究者を惹き付け、さらなる発展を促します。この「キレ」と「コク」に加えて、欲を言えば「薫り」の匂う研究こそが良質な研究と言えそうです。その研究から、そこはかとない「品位」の感じられることが、最後に求められます。これまでに残ってきた「良質な研究」は、いずれも「品位」を漂わせているように思われます。

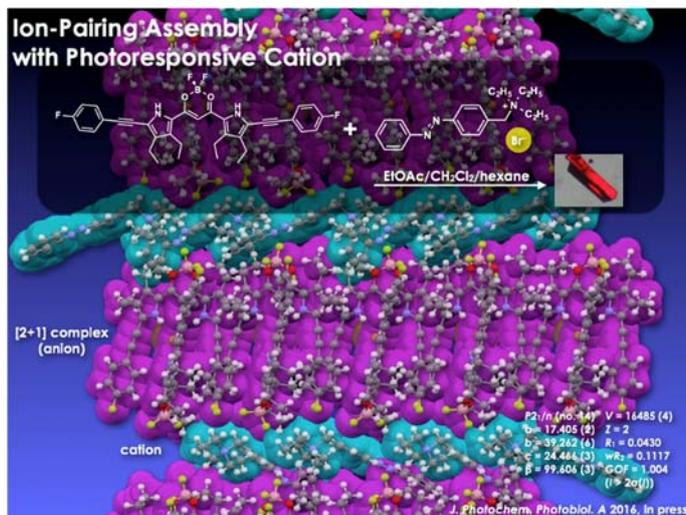
研究をすすめる際には、それが「何に役立つのか」「何%変換効率が上げられたか」などと考えるのも大事ですが、「キレ」「コク」「薫り」についても、心に留めて、これからの研究をすすめて下さい。このことが、本学術領域研究の価値を高めるのにつながるのではないかと考えています。

研究紹介：デザインドイオンマテリアルの光駆動スイッチング

A02 班 前田大光

物質における電子の挙動を制御し、それに起因する物性を発揮させることは、原子・分子レベルで要求されるマテリアル開発の基盤としてきわめて重要である。実際に、 n 電子系分子を構成ユニットとした集合体は、非局在化可能な n 電子の特性を活かし、さまざまな応用へと展開されている。一方、構造・電子的に適した電荷種（イオン）を設計・合成し、その間にはたらく相互作用を制御することによって、電荷的に中性なユニットからなる集合体を凌駕した物性を発現する電子機能マテリアルへの展開が可能になる。このとき、相反する電荷種による交互積層型集合体の形成が予想されるが、適切な分子設計によって、分離配置型積層やそれが部分的に寄与した集合体も構築できる。本研究課題では、光駆動による集合体形態と電子物性（半導体物性や強誘電性）の制御に焦点を当て、刺激応答性を付与した電子的・光学的機能性を導出する分子組織構造の創出に挑戦している。とくに、光駆動性を有する n 電子系の設計・合成を研究の基礎とすることから、「多分子間の協奏した光変調を誘起できる分子協調場の構築」という課題を解決し、本領域における新物質創製の観点から研究推進に大きく貢献できる。さらに、複数種類の光応答性ユニットを適材適所に組み込むことにより、多重協調型システムの構築を試みる点が、先行研究と明確に異なる、挑戦的な課題であるといえる。

われわれのグループでは、イオン認識能を有する n 電子系を基軸として、さまざまなイオン種の組み合わせからなる次元制御された集合体（低次元結晶、超分子ゲル、液晶など）の創製を実施している。^[1] 集合体の構成ユニットとして電子機能性負電荷種を導入するには、アニオンに対する高い会合能を有する n 電子系のアニオン会合体を疑似的な n 電子系アニオンとして利用することが効果的である。たとえば、独自に開発したアニオン応答性 n 電子系に芳香環置換エチニル基を新たに導入し、溶液中および固体状態における



多様なアニオン会合形態（平面状[1+1]型、インターロック[2+1]型）の発現を明らかにした。このとき、[2+1]型会合体と対カチオンとのイオンペアにおいて、カチオンおよびアニオン（[2+1]型会合体）それぞれのレイヤーからなる完全電荷種分離配置型集合体の形成を見出した。^[2] この分離配置構造は光応答性カチオン（アゾベンゼン置換アルキルアンモニウム）共存下でも形成されることを明らかにした（図：カチオン部位をシアン、アニオン部位をマゼンタで表示）。インターロック[2+1]型会合に起因した負電荷の n 電子系への非局在化や負電荷間の静電反発の緩和が分離配置構造を誘起し、光応答性カチオンからなるレイヤー構造の形成を実現したと考えられる。この光応答性カチオン（ Br^- 塩）は溶液中で *trans/cis* の光異性化挙動を示すものの、分子形状の変化が大きいことに起因し、密に充填した結晶状態では当初の予想どおり光応答性を発現しなかった。すなわち、

この完全電荷種分離配置型の結晶構造は、光異性化による構成ユニットの形状変化を許容するバルク材料またはフィルムなどの低次元性材料へと展開する、分子設計の指針をたてる契機として位置づけられている。^[3] また、 n 電子系の平面状イオンペアの形成を基盤とし、適切なジアニオン（パーフルオロジカルボキシレート）の導入による超分子ポリマーの形成と高次組織化および半導体物性の発現を実現した。^[4] 一方、 n 電子系に連結した酸ユニットの脱プロトン化および分子内水素結合安定化による、非会合型 n 電子系アニオンの創製および対カチオンとの集合化（結晶構造の形成）を、新たなイオンペア集合体の形成手段として報告した。^[5] この手法を拡張し、芳香族安定化された n 電子系アニオン種を基盤とした、多様なイオンペア集合体（結晶およびサーモトロピック液晶）の形成を見出した（論文投稿中）。さらに、既存にはない非対称性要素を組み込んだ環状 n 電子系（ポルフィリン・コロール）のキラル光学特性の発現も実現した（論文投稿準備中）。

現在まで、光応答性を示すイオンペア集合体の創製は実現しつつあるが、集合体形態の検証や、物性変調の評価にまでは至っていない（論文投稿準備中）。集合体における光駆動性を誘起するには、構成ユニットである相反する電荷種（カチオン・アニオン）の形状や電子状態、周辺置換基がきわめて重要な役割を担っている。一方、並行して実施している n 電子系イオン（イオン会合体を含む）の開発や集合化に関しては、イオン会合型だけでなく、非会合型を構成ユニットとして組み込んだ、新たな展開を提示しつつある。上記の研究成果を基盤とし、継続して光応答性を示す n 電子系（イオン）の設計・合成を行い、光駆動スイッチングを発現する次元制御型集合体の形成手法の確立を鋭意検討する予定である。

[1] 羽毛田洋平・山門陵平・前田大光 「イオンペア集合体を形成するアニオン応答性 n 電子系の合成」 有機合成化学協会誌 **2016**, 74 (3), in press.

[2] Yamakado, R.; Sakurai, T.; Matsuda, W.; Seki, S.; Yasuda, N.; Akine, S.; Maeda, H. "n-Electronic Systems That Form Planar and Interlocked Anion Complexes and Their Ion-Pairing Assemblies" *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 626–638.

[3] Yamakado, R.; Maeda, H. "Ion-pairing assemblies of photoresponsive cations and an interlocked [2+1]-type n -system-anion complex" *J. Photochem. Photobiol. A* **2016**, in press (DOI: 10.1016/j.jphotochem.2015.10.013).

[4] Maeda, H.; Chigusa, K.; Yamakado, R.; Sakurai, T.; Seki, S. "Carboxylate-Driven Supramolecular Assemblies of Protonated *meso*-Aryl-Substituted Dipyrrolylpyrazoles" *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 9520–9527.

[5] Maeda, H.; Fukui, A.; Yamakado, R.; Yasuda, N. "Dipyrrolylphenol as a precursor of n -electronic anion that forms ion pairs with cations" *Chem. Commun.* **2015**, 51, 17572–17575.

研究紹介：多分子協調場としてのフレキシブル光応答分子の機能集合システム構築

A02 班 齊藤尚平

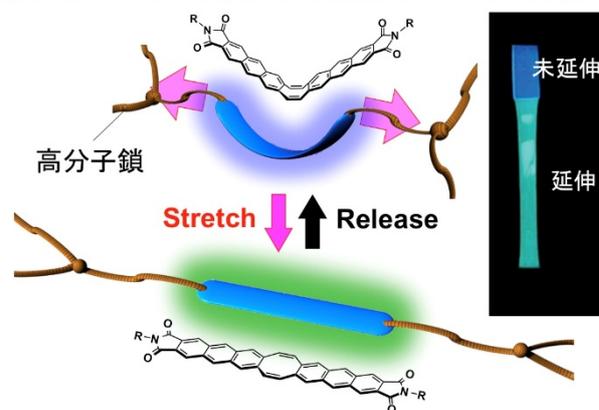
n共役分子は、古くから幅広い領域で活用されている。染料や顔料、芳香族系高分子に始まり、近年では有機エレクトロニクス材料や蛍光プローブ、あるいは自己組織化体や超分子構造体のビルディングブロックとして不可欠なのがn共役分子である。しかしながら、これらの活用例のほとんどが、n共役分子系が元来もっている「骨格の剛直性」のメリットに依拠したものである。たとえば、ポルフィリンやフラーレンは分子の形が変わらず小さい再配向エネルギーをもつことから電子移動が起こりやすい。また、縮合多環構造をもつペリレンやフルオレセインは分子振動が抑制されるため光励起した際の無輻射失活が遅く、優れた発光特性（高い蛍光量子収率）を示す。しかし見方によっては、基本となる分子骨格が剛直であるということは、構造の柔軟さに由来する物性の変換は難しく、静的な物性の発現に留まっているとも考えられる。このような独自の分子科学的な着眼点にもとづき、本研究者は、一般に芳香環からなる剛直なn共役分子に対して、積極的に柔軟性を付与し、n電子骨格の動きを活用することで新しい機能集合システムを創出することに取り組んでいる。¹⁻³⁾すなわち、剛直性と柔軟性を兼ね備えたハイブリッドn電子系を構築することで、剛直な骨格に由来する「優れた発光特性」や「分子集積能」などに加え、柔軟な骨格のもつ「動的な状態変化」を引き出すことのできる一連の機能材料の開発を目指した。以下にその具体的を2つ紹介する。

[1] 張力に応答する発光性メカノクロミック分子および樹脂の開発⁴⁾

張力によって色が変わる高分子材料は、歪みセンサーへの応用が期待されている。しかし、報告された系はいずれも結合の開裂や分子間相互作用の消失を伴うメカニズムによることから、「迅速かつ可逆」な応力応答は達成されていない。我々は独自開発した「動く発光団」を、東北大学の藪浩准教授との共同研究により高分子の架橋点に導入することで、高分子フィルムの歪みを「迅速かつ可逆」に可視化することに成功した。この発光性フィルムは、高分子鎖に張力がかかっている間は、分子がV字型から平面型へと引っ張ら

れて発光色が青から緑へと変化するが、力を解放すると、分子はもとの安定なV字型へと戻るため発光色も緑から青へと可逆的に戻るといった特有の発光特性をしめした。フィルムは破断することなく元の6倍の長さまで延伸することができ、延伸部において明瞭な蛍光色の変化が観測された。延伸時の吸収・蛍光スペクトル解析の結果、確かにフィルムの延伸に伴ってある割合の発光団の分子配座が平面構造へと変化していることがわかった。さらに繰り返し特性の測定から、10回程度の伸縮サイクルでは応力に応答した歪みと発光色の可逆性が維持されることが確認された。この歪み検知技術は、着色でなく発光で検出するため感度が高い。また、狙った応力・歪み領域で発光応答

高分子歪みを可視化する発光フィルムの開発

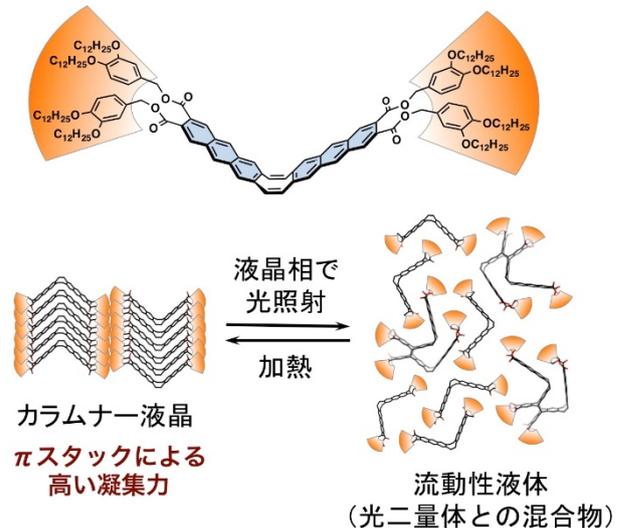


が起こるように分子設計することで、微弱応力の検出や高分子破断の予測診断などに用いることが期待できる。

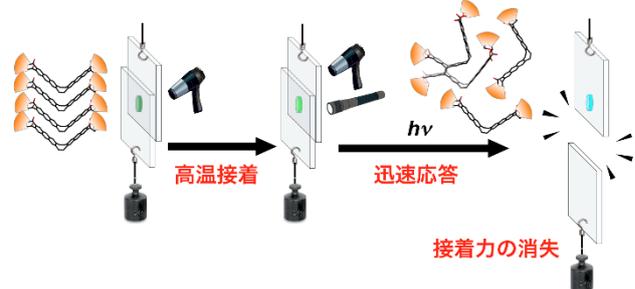
[2] 光で剥がせる液晶接着材料の開発^{5,6)}

「光をあてると物質が溶ける」という現象は、これまで光記録材料などへの展開が模索されてきた。これに対して、近年、光で硬い物質が流動性の液体になるという点に着目し、新しい光剥離メカニズムにもとづいた機能性接着材料としての用途が期待されている。研究者は、アントラセン骨格の光二量化反応を利用して、新たに光剥離機能をもつ液晶材料の開発に取り組んでいる。一般に、光剥離型接着剤に求められる要求は以下の3点である。① 高温環境下でも 1 MPa 以上の接着力を保つ、② 光照射によって大幅に接着力が低下する、③ 迅速な光剥離を起こす。この中でも、耐熱接着性（条件①）は重要であり、この要件を満たすことで、既に普及している Hot melt 型の仮固定剤（加熱して剥がす接着剤）が使えない高温環境において実用上の優位性が期待できる。我々は、特有の V 字型構造をした分子骨格が自己凝集しやすく接着性の高いカラムナー液晶を与えると期待されることや、光照射で発生する光 2 量体が不純物として働き、V 字型分子の液晶構造を自発的に壊して液化すると考えられることなど、分子の構造的な特徴を活かすことで諸要求の克服に挑戦している。

光をあてると溶ける液晶接着材料の開発



光剥離タイプの接着剤に要求される材料機能



- 1) *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9346–9349 (*Highlighted in C&EN*).
- 2) *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 2193–2200 (*Selected as Inside Cover*).
- 3) 「柔軟なn骨格の動きを活かして材料技術をうみだす」 齊藤尚平, 自己組織化マテリアルのフロンティア, フロンティア出版 (2015).
- 4) 特願 2014-233309, PCT/JP2015/82143.
- 5) 特願 2014-032173.
- 6) *Submitted, 2016*.

研究紹介：二光子で駆動する高分子光アクチュエーターの開発

A03 班 池田富樹

液晶高分子は液晶分子の配向と高分子主鎖 1 本の形態との間に強い相関を示す。熱や電場などの外部刺激により液晶分子の配向を乱すと、高分子主鎖の形態が変化するが、液晶高分子に架橋を施すと、液晶配向変化は高分子主鎖の形態変化から高分子材料のマクロな形状変化へと増幅される。この架橋液晶高分子にフォトクロミック分子を導入すると、光により変形を誘起することが可能になる。フォトクロミック分子の 1 つであるアゾベンゼンを組み込んだ架橋液晶高分子に紫外光を照射すると、アゾベンゼンの光異性化に伴う構造変化を引き金にして液晶分子配向が変化し、高分子材料の変形が誘起される。^{1,2} 遠隔操作によるエネルギー供給ができるため、デバイスの小型・軽量化が可能であり、ソフトアクチュエーターへの応用が期待されている。

しかしながら、実用に供する材料を目指すためには未だ克服すべき課題は多い。

- 1) 機械的強度が無機材料等と比較して著しく低い。
- 2) 液晶分子の配向を維持したまま架橋する必要があるため、三次元で任意の形状に成形することが非常に困難である。
- 3) 光相転移現象を駆動原理としているので、駆動温度範囲が狭い。
- 4) フォトクロミック分子の光化学反応が引き金となるので、三次元で選択的に光励起することが難しい。すなわち、三次元で自在に光駆動することは現状では困難である。

1) の機械的強度に関しては高分子材料などのソフトマターの宿命とも言える。しかし実際の人間社会では合成高分子材料はいたるところで使用されており、汎用プラスチックレベルの強度を保持していれば十分である。アクチュエーターなどの動的用途を視野に入れると、ひたすら強度をあげることは得策ではない。駆動刺激に対して迅速かつ高感度で応答できる柔軟性が必要である。高い力学強度と高い柔軟性は相反する特性であるので、単一高分子で達成することは難しい。そこでわれわれは架橋液晶高分子に非晶高分子を導入して相互侵入高分子網目 (IPN) 構造を形成することにより、光駆動型架橋液晶高分子材料の物性制御を試みた。³

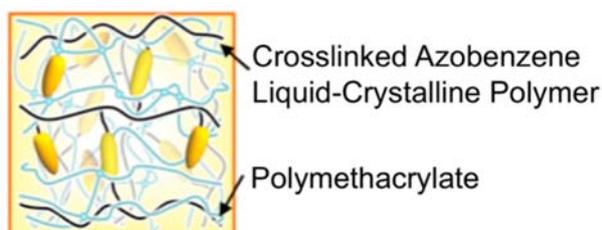


図 1 IPN の概念図

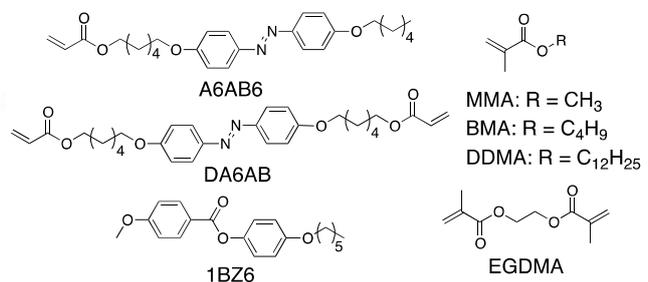


図 2 IPN 作製で使用した化合物

第 1 網目構造と分子レベルで混合した第 2 網目成分を導入することができれば、それぞれの特性を保持しつつ全体としては両者の物性を加算した物性が現れる可能性が大きい。まず、第 1 網目成分 (架橋アゾベンゼン液晶高分子) は液晶セル中において光重合することによって合成した。

このフィルムをメタクリレートモノマー、架橋剤、開始剤の混合物に浸漬した後、熱重合することによって第2成分を導入した IPN フィルム (PAzo/PMMA, PAzo/PBMA, PAzo/PDDMA) を作製した。これらの IPN フィルムは紫外光を照射すると光源方向に屈曲し、可視光を照射すると元の形状に復元した。図3に光照射に伴う試料フィルムの屈曲角度の照射時間依存性を示す。PAzo/PDDMA は第2成分導入後であるにも関わらず PAzoTP よりも応答が速くなることがわかった。このことは、ガラス転移温度が低い第2成分を導入することにより、第1成分の運動性が増大することを示している。すなわち架橋液晶高分子にさまざまな第2成分を導入することにより、材料の光応答性や力学特性を大幅に改善できることが明らかになった。

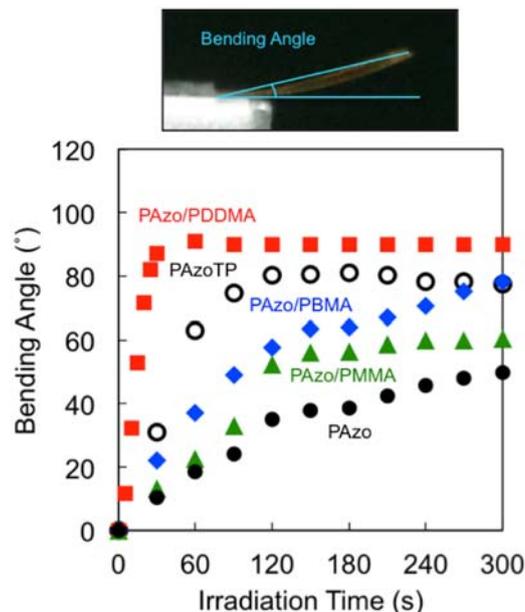


図3 屈曲角度の照射時間依存性

架橋フォトリソミック液晶高分子の通常の一光子駆動においては、材料表面に存在するフォトリソミック分子の光吸収により材料が変形する。しかし、励起光が到達しない材料深部のフォトリソミック分子を活用した変形を誘起することは不可能であった。

二光子吸収は光吸収に閾値が存在するため、集光したレーザー光を用いると、材料深部まで励起光が到達し、焦点付近のみで分子を励起できる。つまり、二光子励起で高分子アクチュエーターが駆動できれば、課題4) に示した三次元で自在に駆動可能なアクチュエーターを実現できる可能性が高い。スチルベン誘導体は高い二光子吸収断面積を有することが知られている。そこで本研究では、マイクロスケールで運動を精密に制御可能な二光子駆動型高分子光アクチュエーターの創出を目指す。

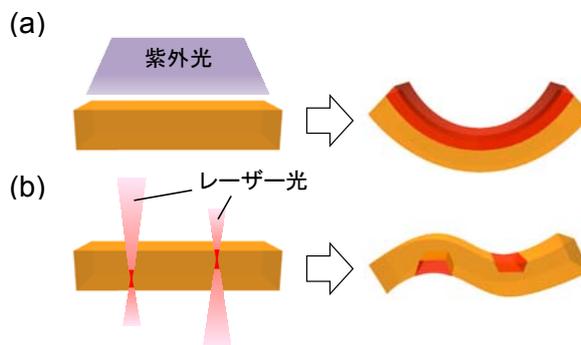


図4 (a) 一光子駆動 (b) 二光子駆動の模式図

二光子駆動型高分子光アクチュエーターの創出を目指す。発光-吸収の重なり積分を考慮して、アゾトラン誘導体から作製した架橋アゾトラン液晶高分子を第1網目成分とし、高効率な二光子吸収特性を示すスチルベン誘導体を第2網目成分として導入する計画である。二光子励起したスチルベン誘導体からアゾトラン液晶にエネルギー移動を起こし、励起アゾトランを異性化させ、三次元空間において光運動を自在に制御できる高性能光運動材料の実現を目指す。

- 1) Y. Yu, M. Nakano, T. Ikeda, *Nature* **2003**, 425, 145.
- 2) T. Ube, T. Ikeda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 10290.
- 3) T. Ube, K. Takado, T. Ikeda, *J. Mater. Chem. C* **2015**, 3, 8006.

研究紹介：レーザー誘起相分離過程に現れる溶液内微小構造を基礎とした不斉合成反応場の開拓

A03 班 梶本真司

2-ブトキシエタノール/水やトリエチルアミン/水など、幾つかの混合溶液は下部臨界点を持ち、温度の上昇に伴って2相に分離する。このような溶液に近赤外光パルス照射し、溶液の温度をピコ～ナノ秒程度の時間内に上昇させると、分子間水素結合の切断から巨視的な相の形成・成長といった相分離ダイナミクスを様々な時間分解分光法によって観測することができる[1-3]。相分離過程に現れる相はそれぞれの相が互いに3次元的に連結したような gyroid 様構造を持つことが知られており、これまでの研究からレーザー照射後 10 μs 程度の時間をかけて数 100 nm 程度の相が形成することが分かっている。また、このような相分離過程にある溶液を反応場として金イオンの光還元反応を誘起し金ナノ粒子を生成すると、相の成長に伴って得られる金ナノ粒子のサイズや形状が変化し、生成物の制御ができることがわかってきた[4]。本研究では溶液内のメソスコピックな gyroid 様構造のサイズだけではなく、その構造に由来する光学活性を制御し、光学活性な反応場として利用することで全く新しい不斉合成反応場、および新規化学反応の開拓を目指す。

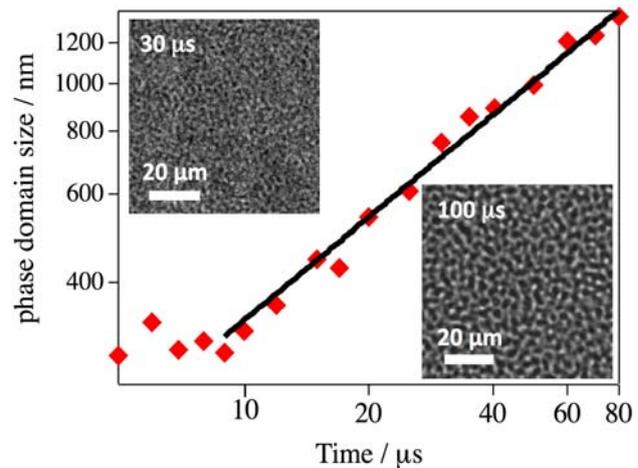


Fig. 1 混合溶液のレーザー誘起相分離過程に現れる相構造とそのサイズ成長

gyroid 構造はその名前の由来 (gyrate、旋回する) が示す通り、その構造自体がキラリティを持ち得ることが知られている。実際に Block-co-polymer のミクロ相分離構造を鋳型とした金属ナノ構造体は局所的には光学活性を持つことが報告されている[5]。しかし、熱的に相分離させた時には全体の構造を制御することはできず、得られる生成物は局所的には光学活性であるが、全体としては光学不活性なラセミ体のような性質を持つ。本研究ではレーザー誘起相分離過程に過渡的に現れる溶液内微小構造の光学活性を種々の偏光特性を持ったパルスレーザーを用いることによって制御することを考えた。試料には室温付近に臨界温度をもつイソブトキシエタノール (iBE) / 水混合溶液などを用いる。ナノ秒近赤外光パルス (1.9 μm , ~ 8 ns) を照射することによって温度ジャンプとそれに続く相分離過程を誘起する。また、ポリマーではなく溶液を対象とすることで 2-ブタノールのように不斉炭素を持つ物質を溶質として加えることが容易となる。光学活性を持った溶質の相分離構造への影響についても調べ、溶液内のメソスコピックな構造の光学活性の制御を目指す。さらに、メソスコピックな構造の光学活性が溶質に与える影響を調べるためにペリレン誘導体やローダミンのような色素分子をあらかじめ添加し、相分離構造に伴う光学活性の変化を観測する。これらの色素分子自身は光学活性を持たないが、有機相、水相への溶解度の差によって相分離過程においては gyroid 構造に従って空間的に分布し、その構造によって光学

活性を持ち得ると考えられる。例えば、親油性の高いペリレン誘導体は相分離後有機相に 95 % 以上溶解している。このような色素分子を用いることによって、メソスコピックな構造によって誘起される円二色性が観測可能になると期待される。溶液中に過渡的に現れる光学活性は楕円偏光を用いた時間分解円二色性測定によって観測し、溶液の混合比や添加物の濃度依存性などを含めて相分離構造の不斉反応場としての最適条件を探索する。また、不斉炭素を持ちキラルな sec-2-butoxyethanol と水との混合溶液での相分離過程に現れる柔構造の光学活性を調べる。

不斉合成反応場としての評価には、まず光二量化反応によってキラルな二量体を与える 2-アントラセンカルボン酸の光化学反応を用いる。この光二量化反応の反応物は光学活性を持たず、生成物は Fig. 2 に示すように 4 つの構造異性体を持ち、そのうち 2 つの異性体はさらに鏡像異性体を持つ。アントラセンカルボン酸を溶解させた iBE/水混合溶液に近赤外光パルスを照射し、一定の遅延時間後に紫外光パルス(355 nm, 6 ns)を照射することで、相分離過程に現れる溶液内柔構造の中で光二量化反応を誘起する。相分離過程においては親水基であるカルボキシル基を水相に向けた配向をとり、界面付近に集まることが期待される。近赤外光パルスと紫外光パルスの遅延時間を変化させながら、生成物の異性体比を調べ、相分離構造の反応への影響と不斉合成反応場としての性質について調べる。さらに、紫外光パルスの偏向の効果や光学活性な添加物の効果についても調べる。

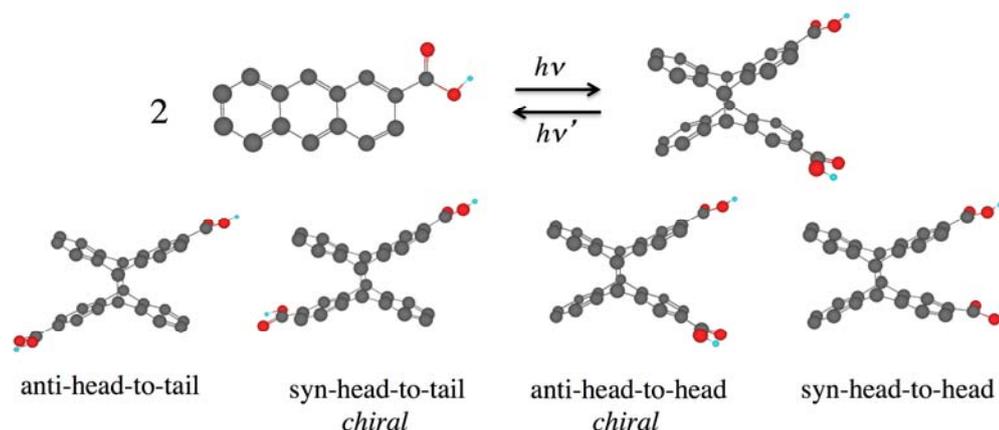


Fig. 2 アントラセンカルボン酸の光二量化反応

- [1] J. Hobley, S. Kajimoto, A. Takamizawa, K. Ohta, Q. Tran-Cong and H. Fukumura, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 11411–11418.
- [2] S. Kajimoto, N.-H. Seong, H. Fukumura and D. D. Dlott, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2014, **13**, 891–897.
- [3] S. Toyouchi, S. Kajimoto, M. Toda, T. Kawakatsu, Y. Akama, M. Kotani and H. Fukumura, *Chem. Lett.*, 2014, **43**, 1838–1840.
- [4] S. Kajimoto, D. Shirasawa, N. N. Horimoto and H. Fukumura, *Langmuir*, 2013, **29**, 5889–5895.
- [5] Z. Li, K. Hur, H. Sai, T. Higuchi, A. Takahara, H. Jinnai, S. M. Gruner and U. Wiesner, *Nat. Commun.*, 2014, **5**, 1–10.

会議報告：第3回公開シンポジウム・第3回若手セミナー

A01班 鎌田賢司

平成28年1月22日（金）13:00から翌23日（土）16:30まで「高次複合光応答」第3回公開シンポジウムおよび第3回若手セミナーが大阪大学基礎工学部国際棟シグマホール（豊中市）において開催されました。評価グループの増原宏先生、入江正浩先生、伊藤正先生、および学術調査官の片桐清文先生をお迎えし、さらに今回は今年度よりスタートした公募班も参加しての初めての公開シンポジウムでありました。参加者数は、これまでで最も多い136名であり、さらにその半数以上の82名が領域外部からの参加であったことは、本領域での研究が外部からも強い関心を持っていただいていることが伺えます。

22日午後からの公開シンポジウムの開催に先立ち、今回は新しい試みとして「若手チュートリアル」が午前中に開催され、筑波大学 重田育照先生に、量子化学計算による吸収スペクトルなどの光学特性の計算と分子設計について丁寧に解説いただきました。



若手チュートリアル（筑波大 重田先生）



公開シンポジウムの会場の様子

ほぼ満席の会場の中、シンポジウムは13:00より宮坂博領域代表の挨拶に始まりました。今回はA02班からのスタートで、班長の河合壯先生を皮切りに計画班・公募班の11件の発表があり、休憩を挟んで、班長の阿部二郎先生とA03班計画班・公募班の6件の発表が続きました（A03班の発表は翌日も続きます）。日程の都合でA01班計画班の発表を1件行ったあと、再び休憩を挟んでポスター発表へと移行しました。

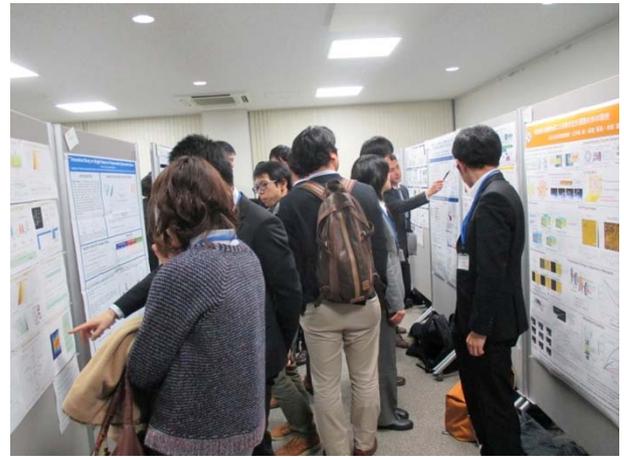
ポスター発表は講演会場を出てすぐ向かいの小振りのホワイエで行われました。時間交替があるとはいえ、ホワイエには32件のポスターがひしめき合っており、時には奥に進めないほど参加者で満ちあふれておりました。互いの研究内容や手法の紹介を行うことで共同研究や新しい進展に繋がらないかを模索する真剣な議論があちこちで見受けられ、「物理的」だけでなく「内容的」にも「密度の高い」議論の場となっていたように思われます。ポスター発表の議論と興奮はその後の懇親会にも引き継がれ、懇親会では様々な話題で歓談のひとときを過ごしました。

翌23日は9:00からA03班の公募班の発表5件と、休憩を挟んでA01班の計画班・公募班の発表9件がありました。全ての計画班・公募班の発表の後、評価グループの入江先生と増原先生が

らご講評をいただきました。領域の方向性を見据えて各自の研究の意義付けを意識するようとのコメントは、今年に予定されている中間評価も踏まえ、非常に重要なご指摘でした。



A03 班 阿部班長の発表



ポスター発表の様子



評価グループ 入江正浩 先生



評価グループ 増原 宏 先生

最後に事務局の 松田建児 先生から連絡事項のアナウンスで、公開シンポジウムは一旦終了となりましたが、昼食を取りながらの班会議の後、引き続いて「若手セミナー」が同じ会場で 16:30 まで開催されました。若手もしくは広義の若手も含めて 10 名の研究者が 15 分ずつ研究成果を発表しました。発表件数からシンポジウム本体の発表時間が限られているので、若手を中心にトピックスごとに研究発表を聞くことができる若手セミナーは良い企画で、まさにシンポジウムと相補的に機能を果たしていると言えます。各発表もレベルの高いもので、今後の発展が期待されるものでした。最後に、領域代表の総評を持って、全ての日程を終了しました。

会議報告 : The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2015)

A03 班 武藤 克也

日本、アメリカ、カナダ、ニュージーランド、オーストラリア、韓国、中国の7化学会の主催にて環太平洋国際化学会議 Pacifichem2015 が 2015 年 12 月 15 日~20 日においてハワイのホノルルにて開催された。Pacifichem は 5 年に 1 度、ハワイで行われる大規模な国際会議であり、日本は最大規模の参加国である。本学術領域からは、領域代表である宮坂博教授 (阪大)、計画班班長である河合壯教授 (奈良先端大)、阿部二郎教授 (青学大) をはじめ、横山泰教授 (横国大)、朝日剛教授 (愛媛大)、小島誠也教授 (大阪市立大)、内田欣吾教授 (龍谷大)、松田建児教授 (京大)、公募班メンバー及び各班からスタッフ、学生らが参加した。

学会はホノルル市中心で行われ、学会会期中は度々にわか雨に降られたものの、天候は非常に温暖であった。学会会場はワイキキビーチに近い位置に存在し、海辺に面したきれいな景観を楽しみつつ、終始爽やかな気持ちでサイエンスに臨むことができた。Pacifichem では 11 の主領域に 300 を超える小セッションが存在し、本学術領域では阿部二郎教授がオーガナイザーとして、“Design of Innovative Photochromic Applications”のテーマのもと 2 日間に渡ってセッションを設定し、32 名の講演者を迎えて会議を行った。講演者として PHENICS メンバーでもある Christophe Coudret 教授 (Univ. of Toulouse)、Stefan Heckt 教授 (Humboldt Univ.)、Jean-Luc Pozzo 教授 (Univ. of Bordeaux)、Dario Bassani 教授 (Univ. of Bordeaux)、Michel Sliwa 博士 (Univ. of Lille 1)、Eléna Ishow 教授 (Univ. of Nantes) や本領域評価グループの Johan Hofkens 教授 (KU Leuven) らをはじめとした多くの海外研究者が招待され、また上記以外にも小林洋一助教 (青学大) や公募班メンバーから齊藤尚平助教 (名古屋大)、深港豪准教授 (熊本大) も講演を行い、これまでのフォトクロミズムに関する研究の進展と、今後の展望について議論を行った。1 日目、2 日目共に参加者が 50 名を超えるほど盛況でありフォトクロミック研究の注目の高さが伺われた。講演は基礎的研究のみならず、Devens Gust 教授 (Arizona State Univ.) のフォトクロミック分子を用いた光合成研究へと繋がる電荷分離状態の光コントロールから Francisco M. Raymo 教授 (Univ. of Miami) の超解像顕微鏡プローブとしての蛍光スイッチング、Neil Branda 教授 (Simon Fraser Univ.) の化学、生化学反応の光コントロールなど幅広い応用分野に関する内容が充実し、フォトクロミック分子のポテンシャルの高さを改めて思い知らされる内容であった。また、1 日目の夕刻には 44 件のポスターセッションも行われ、学生にとっては貴重な英語での研究ディスカッションの場であった。2 日目の夜には招待講演者をお招きして、ヒルトン・ハワイアン・ビレッジのイタリアンレストランで懇親会を行った。ご家族でご参加いただいた先生方もおり、総勢 27 名で楽しい時を過ごした。

会議後には、日本-フランスによる今後の新たな 2 国間共同研究の打ち合わせも行い、本研究領域では研究者が国境を越えて非常に密に交流を保ち、互いに良好な刺激を与えていることを実感した。

このような第一線で活躍している研究者と交流できる場は珍しく、若手研究者や学生にとっても非常に刺激的な場であったと感じた。時間外には温暖な気候のもと広大な海と自然を楽しむことができ、クリスマスシーズンということもあって研究者は日々の繁忙から離れ、思い思いにハワイを楽しんでいた。筆者自身も、Michel Sliwa 博士や海外研究者らを交えて夕食を共にし、またオアフ島を巡り親交を深めることができた。このような研究コミュニティの場で様々な体験を海外研究者と共有できたことは、非常に有益であり嬉しく思う。次回の会議は5年後に行われる予定である。



会議報告：第1回「高次複合光応答」若手の会

A02班 廣瀬 崇至・A03班 北川 大地

平成27年7月31日から8月1日の2日間にわたり、ホテルコスモスクエア国際交流センター（大阪）において、第1回「高次複合光応答」若手の会が開催されました。領域内のメンバーを中心として教員26名、学生64名の総勢90名の方々に参加いただきました。若手の会は、領域内の若手研究者（大学院生、PD、若手教員）が密に交流・討論できる場を提供し、若手研究者の奨励と研究水準の向上を目的としたものであり、今回は招待講演（2件）、若手研究者向けのチュートリアル講演（4件）、若手研究者によるポスター発表（62件）、夕食を兼ねた交流会の内容で開催されました。第1回の若手の会では、講師の先生として、関 修平 先生（京大院工）、伊藤 肇 先生（北大院工）、佐藤 徹 先生（京大院工）、森 直 先生（阪大院工）、廣理 英基 先生（京大 iCeMS）、楊井 伸浩 先生（九大院工）をお招きしました。

31日は13時15分から世話人 小畠先生による開会の挨拶から始まり、関先生による「電荷の輸送を測定する様々な計測法と材料の構造・界面伝導」と題された招待講演、佐藤先生による「発光分子の理論設計—振電相互作用密度解析による無輻射失活の抑制」および森先生による「理論化学を用いたキラル物性の解析とその応用」と題されたチュートリアル講演が行われました。物理化学の基礎から応用まで幅広い知識が問われる講演内容でしたが、質問が無ければ学生を指名して質問させるという形式からか、学生が集中して講演内容を理解しようとする姿勢が伺えました。17時から、若手教員と学生による62件のポスター発表が行われました。広い体育館を貸し切って行われたポスター発表でしたが、至る所で活発な議論が行われ、会場は熱気に包まれていました。領域外から参加された多くの先生方に、発表件数の多さと研究内容のレベルの高さから「本物の学会と比べても遜色がない」という評価を頂くことができました。夜には夕食を兼ねた交流会が行われ、他研究室の学生同士が交流を行い、各々の研究に関する討論が行われていました。若手教員もこれまで交流をしたことがない他大学の教員と研究に関するディスカッションや共同研究の提案を行う貴重な時間となりました。夕食の後、会場を移動して、深夜過ぎまで活発な交流・討論で盛り上がりました。

翌日の1日は、伊藤先生による「芳香族金イソシアニド錯体の機械的刺激および光応答」と題された招待講演、廣理先生による「超高強度テラヘルツ光源による新たな物性制御技術」および楊井先生による「分子集合体中の三重項拡散とフォトン・アップコンバージョン」と題されたチュートリアル講演が行われました。2日目の講演ということもあり、この日は学生自ら手を挙げて質問する姿が数多く見られました。講演の終了後、ポスター賞授与式において、学生によるポスター発表51件の中から1件の最優秀ポスター発表賞（受賞者、敬称略：立命大薬 内藤 和香奈）、6件の優秀ポスター発表賞（受賞者、敬称略：阪大院工 新井 悠平、青学大理工 生澤 孝裕、早大先進理工 香村 惟夫、京大院工 阪口 彬、阪市大院工 中濱 龍源、名大院工 野田 玲央奈）がポスター審査委員長の伊藤 肇 先生より授与されました。さらに、最優秀ポスター発表賞の内藤 和香奈さん

には、英国王立化学会（RSC）から Photochemical & Photobiological Sciences Poster Prize が贈呈されました。その後、世話人 松田先生から閉会の挨拶として若手育成の重要性と意義が述べられ、集合写真を撮影した後、13 時頃に若手の会を終了しました。参加者からのアンケートでは「様々な分野の研究の話を聞いて知識を深めることができた」「食事や交流会など学生間で親睦が深まる工夫がよくされていた」などの声が多数寄せられました。領域内外からの多くの教員・学生の参加のもと、盛況のうちに若手の会を終えることができました。参加頂きました皆様に深く感謝申し上げます。

招待講演の様子



会場の様子



質疑の様子



ポスター賞授賞式 和香奈 展



ポスター賞授賞式



集合写真



ニュース一覧

受賞

2016.03 :

佐田和己教授（北大：A02 班）が平成 27 年度高分子学会賞（科学部門）を受賞しました。
受賞研究題目：低極性溶媒中での解離を利用する機能性高分子の開発

2016.02 :

小嶋誠也（阪市大・A03 班）グループの北川大地特任助教が井上研究奨励賞（公益財団法人井上科学振興財団）を受賞しました。
博士論文題目：ジアリールエテン結晶のフォトクロミック反応挙動と固体物性変化

記事掲載

2016.02

阿部二郎（青山学院大：A03 班）研究室の研究成果が Chem. Commun. のフロントカバーに掲載されました。

Takahiro Ikezawa, Katsuya Mutoh, Yoichi Kobayashi and Jiro Abe,
Thiophene-substituted phenoxy-imidazolyl radical complexes with high
photosensitivity, Chem. Commun., 2016, 52, 2465-2468.

深港豪（熊本大：A02 班）研究室の研究成果が Angew. Chem. Int. Ed. の Hot paper と inside back cover に選ばれました。

Jia Su, Tuyoshi Fukaminato, Jean-Pierre Placial, Tsunenobu Onodera（東北大：朝日グループ連携研究者：A03 班）, Ryuju Suzuki, Hidetoshi Oikawa, Arnaud Brosseau, François Brisset, Robert Pansu, Keitaro Nakatani, Rémi Métivier
Giant Amplification of Photoswitching by a Few Photons in Fluorescent Photochromic Organic Nanoparticles Angew. Chem. Int. Ed., DOI 10.1002/anie.201601640

発行・企画編集

「高次複合光応答」事務局 松田建児（A02 班） 京都大学 工学研究科
E-mail: secretariat@photosynergetics.jp