

令和元年6月18日現在

機関番号：13701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05748

研究課題名(和文) 低分子双連続キュービック液晶の分子デザイン

研究課題名(英文) Molecular Design for Low Molecular Mass Bicontinuous Cubic Liquid Crystals

研究代表者

沓水 祥一 (KUTSUMIZU, SHOICHI)

岐阜大学・工学部・教授

研究者番号：80214964

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、「どのような形・骨格の分子がキュービック(Cub)液晶を与えるか」という問いに対して、系統的なライブラリー構築により、以下の分子デザイン指針と機能化を得た。(1) 出発系列を含め分子コアサイズの異なる計9つの化合物系列を開発し、コアの対称性及びコアの分子全体に占める重量分率 f_{core} から、Cub相形成及び発現温度領域の制御指針を示した。(2) シロキサン鎖の鎖末端への付与において、シロキサン鎖、アルキルスペーサー、そして分子コアの3つの部分のバランスによる、Cub相形成の制御指針を示した。(3) 機能化の観点では、紫外光に対する応答に優れ、かつ安定性にも極めて優れた系の構築に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

双連続キュービック液晶と呼ばれる化学物質では、生命体のように外部からの刺激(電気、光、変形など)に対する高い応答性と、内部の三次元方向に複雑にひろがった、らせん状ネットワーク構造の自律的な安定性とが巧みに両立している。本研究結果により、その不思議な液晶の仕組みの理解が深まり、その物質を自由自在に作るための方法が明らかになる。現状では工業的材料に直ちに利用はできないが、近未来の有用材料開発のための基盤知識を提供する。

研究成果の概要(英文)：The main issue of this research is to give some molecular design strategies for low-molecular-mass molecules forming bicontinuous cubic (Cub) organizations. In this research project, detailed comparison of systematically exploited eight new series of Cub-phase molecules and the original one with the smallest core clearly revealed that the weight fraction of the core portion is one main factor determining the phase formation, and that the introduction of unsymmetry of the molecular core is effective to move the temperature range of the Cub phases to lower temperature side. As the second strategy, introduction of siloxane segments at the terminal of the alkyl chain was found to be also effective to lower the temperature range of the Cub phases, and an appropriate balance between the siloxane, alkyl spacer, and core portions was shown. As a functionalization of the Cub phase, we successfully developed a new binary system where the formation of the Cub phase is controllable by light.

研究分野：機能物性化学

キーワード：液晶 超分子化学 自己組織化 ナノ材料 複合材料・物性 双連続キュービック構造 分子デザイン

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

生命体のように、外部刺激に巧みに応答し、かつまた組織構造を維持するためには、内部の分子はある程度動き回れる必要がある。液晶材料が、結晶と違って曲げなどの変形に対する自己修復性と外部刺激に対する高い応答性の両方を示すことができるのも内部の分子の運動性による。申請者らは、このような一見相容れない分子運動性と三次元周期性の両者が巧みに両立している双連続(「双連結型」ともいう)キュービック(Cub)液晶材料に注目して研究を展開してきた。

Cub相が形成する三次元のネットワーク構造は、液晶材料だけに限定されるものではない。濃厚な石けん水、ブロック高分子、蝶の鱗粉など、多くの物質・生体に普遍的に見られ、その理解はソフトマター科学における重要課題の一つとなっている。このなかで、濃厚な石けん水やブロック高分子におけるCub相形成は、化学的に相容れない複数の成分のマイクロ相分離過程の観点からよく説明されている。本研究が対象としている、温度変化の途中で形成されるサーモトロピックCub相においても、分子の各部位、たとえばアルキル鎖と分子中央コア部との非相容性は構造形成に重要ではあるが、それだけでは説明できないこともわかってきている。

これまでの研究から、(i)サーモトロピックCub相形成においては、アルキル鎖の熱揺らぎによる側方へのひろがり(結果として分子形状は両端が広がった逆紡錘形状になる)とそれに伴う立体障害が棒状分子の横並びにより形成されるシート状配列を不安定化し、ネットワークが形成されること、(ii)ネットワーク方向に分子の傾きのらせん状伝搬が引き起こされていて、1本のネットワークにはある向きのキラリティーが付与されていること、(iii)Cub相の一つであるジャイロイド構造においては、対として存在する2本のネットワークの存在が互いに逆のキラリティーを打ち消し合う結果、全体としてはアキラルになっているが、もう一つのタイプの $Im3m$ 型Cub相においては、そのような打ち消し合いが起こらないネットワーク構造であり、キラルなCub相が形成されること(したがって厳密には $Im3m$ ではないが、対称性は厳密には決定されておらず、以降も便宜上「 $Im3m$ 型」と称する)などが見いだされている。

このように構造形成過程が次々と解明されていく中で、最大の難問は、どのような分子がCub相を与えるのか?である。この知見集積は、冒頭に述べた特長を持つ新しい機能性材料の開発のためのみならず、生体材料への橋渡しとしても重要である。

2. 研究の目的

本研究では、ある特徴的な部位を中央の分子コアに付与することで、Cub相を与えるであろう分子を系統的に合成し、その相挙動を明らかにする。どのような分子がどのような液晶性のCub相を与えるかを明らかにし、さらには液晶性Cub相における分子運動性と分子配列の規則性の両者の両立の仕組みを解明することで、「低分子Cub相化学」の構築を果たすことが目的である。また、部位置換によるCub液晶材料の機能開拓(半導体特性、電場応答性など)にも挑む。これらにより、「低分子Cub相工学」につながる「低分子Cub相化学」の構築を行う。

3. 研究の方法

実験的研究を主とし、試料を合成したのは、偏光顕微鏡(POM)観察、熱測定(市販DSC)、X線回折(XRD)測定(実験室ならびに放射光)により相挙動解析を、フーリエ変換型赤外分(FT-IR)測定により液晶形成時の分子間相互作用の評価を行った。電場応答測定は、二枚のITO基板(楕円電極)で試料を挟んだサンドイッチセルを作成し、分極反転電流測定により行った。分子サイズなどは量子化学的計算(密度汎関数理論(DFT)計算)により評価した。

4. 研究成果

(1) 系統的なライブラリー構築によりCub相を与える棒状分子のデザイン指針の確立

この目的のために、Cub相を与える棒状分子として $Si_mC_nOArC=ONHNHC=OAr'OC_mSi_m$ (ここでAr, Ar'は水素結合性の中央連結基の両側の芳香環、 C_n は炭素数 n のアルキル鎖もしくはアルキル鎖スペーサー、 Si_m は末端のシロキサン鎖で m (=0,2,3)はSi原子の数)の形の分子に関して、系統的なライブラリー構築を行った。

(1-1) 出発系列を含め分子コアサイズの異なる計9つの化合物系列の開発とコア骨格変換が相挙動に及ぼす影響の詳細調査

具体的には、まず、水素結合性の中央連結基の両側の芳香環(Ar, Ar')を出発系列のベンゼン(B)から、中心対称性を保持しつつ(Ar=Ar')、ナフタレン(N)、ビフェニル(BP)、スチルベン(S)、フェニルエチニルベンゼン(PEB)と拡張した計4つ同族系列(コアの対称拡張; $m=0$ でシロキサン鎖は持たない)を開発し、その相転移挙動をDSC、POM、XRD測定などから調べた。この拡張により、分子コア長(末端のエーテル酸素間の距離)は1.41 nmから2.77 nmに拡大された。得られた知見は以下のようにまとめることができる。

① 分子コアの芳香環(Ar, Ar')の拡大は化合物の熱安定性を向上させ(液晶相から液体への相転移温度である透明点 T_c はB-22からS-22で約167 K高温側に)、Cub相の発現温度領域を(S-n化合物においてB-n化合物の3倍程度まで)拡大した。

② このとき、理由は定かではないが、環の拡大とともにアキラルな $Ia3d$ 相よりも $Im3m$ 型のキラルCub相の温度領域が優先的に拡大し、安定化される傾向にあった。

次に、分子の中心対称性を崩し、片側の芳香環 (Ar) はベンゼン環 (B) のままもう片側の芳香環 (Ar') のみを拡大した4つの同族系列を開発した (コアの非対称拡張)。

③ この場合は、興味深いことに、結晶から液晶相への融点 T_m は B 化合物と同程度でありながら、透明点 T_c は B 化合物と拡大された芳香環を両側に持つ対称化合物のほぼ中間の温度となっており、結果として、この場合も Cub 相の温度領域は (たとえば、中央連結基の両側に B 環と S 環を一つずつ持つ BS 化合物においては両側 B 環の化合物の 2.5 倍程度まで) 拡大された。

④ 出発系列を含め対称および非対称の 9 つの化合物系列において、発現相を決定する第一の因子は、やはりアルキル鎖と分子中央の芳香環を含む分子コア (OArC=ONHNHC=OAr'O) の大きさのバランスであり、それは分子コアの全体に占める分子量分率 f_{core} で整理することができた。たとえば、 $Im3m$ 型のキラル Cub 相は $f_{\text{core}}=0.36-0.50$ の領域に形成されている。

⑤ 両側のアルキル鎖長を炭素数 $n=22$ に固定した場合、アキラルな $Ia3d$ 相と $Im3m$ 型のキラル Cub 相のいずれにおいても、その格子周期は、コアが対称型か非対称型かには関係なく、コア長に比例していた。このことは、9 つの分子コアは、二種類の Cub 相のそれぞれにおいて、相似の構造 (isostructure) を形成していることを示しており、格子周期は分子コア長で調節可能であった。

⑥ 一方、非対称型においても対称型同様、水素結合部位はネットワーク軸 ($Ia3d$ 相では二回軸位置) に位置するはずである。このことは、Cub 相形成時において、非対称型コアであっても平均的には対称型のように振る舞っていることを示唆しており、それは Cub 相形成において、分子がネットワーク軸に沿ってある程度の運動性を保持することによりコア形状が平均化されていることを示している。言い換えれば、ネットワーク方向の分子運動性は Cub 相形成に不可欠な要素であることを示している。

⑦ 両側のアルキル鎖長を $n=22$ に固定した場合、化合物の透明点 T_c は、コアが対称型か非対称型かには関係なく、9 つの系列では、分子コアの分子量にほぼ比例しており、したがって、すでに述べたようにコアサイズが大きいほど高温側に位置した。FT-IR スペクトルの解析から、分子間の π - π 相互作用は分子コアの分子量が大きいほど強いことが、一方、中央連結基の分子間水素結合の強さは、Cub 相形成温度領域では、コアの大きさにほとんど依存せず、同等の値を示した。したがって、コアサイズは見かけ上 π - π 相互作用にのみ関係し、その化合物の T_c を支配していることがわかった。これらの結果より、分子の各部位が分子間相互作用を通して Cub 相形成にどのように関与しているかを明らかにしてくれている。

このように、1,2-ビス(アリーロイル)ヒドラジン (OArC=ONHNHC=OAr'O) を分子コアに持つ化合物群において、サーモトロピック液晶系としては初めてとあってよいほど、コアの化学構造に関して広範かつ系統的な検討を行うことができ、(i) から (vii) の有用な知見を得た。これまで Cub 相形成には、二つのメガホン両側に拮抗したような形をつないだ分子形状、いわゆる逆紡錘状形状が必要であることを指摘してきたが (S. Kutsumizu et al., *Liq. Cryst.*, **29**, 1447 (2002); S. Kutsumizu et al., *Chem. Mater.*, **20**, 3675 (2008) など)、 $\text{C}_n\text{OArC=ONHNHC=OAr'OC}_n$ の形の分子は Ar, Ar'=B, N, PB, S, PEB のいずれの芳香環においても、適切なアルキル鎖長を選べば、Cub 相形成に適切な逆紡錘形状をとることがわかった。これらの結果は、いくつかの学会で発表し、また雑誌論文 9 として公表した。雑誌論文 9 は、その号の特選論文として、裏内表紙 (inside back cover image) に採用された。

(1-2) アゾ基を持つ化合物のコア骨格変換と相挙動に及ぼす影響の詳細調査

BS 化合物のスチルベンコア ($-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-$) の二重結合をアゾ基 $-\text{N}=\text{N}-$ に置き換えた化合物 (aBH- n と略称; n はアルキル鎖炭素数) とアゾ基に対してオルト位に 1 個メチル基を導入した化合物 (aMBH- n) の系統的なライブラリー構築を行い、その相挙動を調査した。重要な知見は以下の通りである。

① aBH- n と aMBH- n 系列の Cub 相形成挙動の比較から、分子コアの側方へのメチル基の導入は、分子のねじれ配列と Cub 相形成を効果的にもたらす分子デザイン指針となりうることを示した。

② (片側がベンゼン環の非対称化合物の) アルキル鎖炭素数が $n=7$ の化合物において、メチル基の導入位置を検討したところ、分子デザイン上、メタ位への側方置換基付与が Cub 相形成に最も効果的であることがわかった。

③ 上記の分子デザイン上の知見を踏まえ、(アゾ化合物ではなく) 片側がベンゼン環、もう片側がビフェニル環の $n=16$ の非対称化合物において、中央連結基から見てベンゼン環のメタ位にメチル基を 1 個導入した化合物を合成した。この場合も導入しない場合に比較して Cub 相 ($Ia3d$ 相) の温度領域は低温側に顕著にシフトし、その発現温度幅は約 2 倍に拡大した。

これらの結果より、側方置換基の導入は、 N -[4-alkyloxybenzoyl]- N' -[(4-alkyloxyphenazo)benzoyl]hydrazine 型のアゾベンゼンコアに導入する場合にとどまらず、アゾ基を含まない 1,2-ビス(アリーロイル)ヒドラジン型の化合物においても有益であると考えており、現在その方向でさらに検討を展開している。これらの結果は、いくつかの学会で発表し、論文を現在準備中である。

(2) シロキサン鎖の末端付与による相挙動の詳細調査

シロキサン鎖は、アルキル鎖より嵩高くかつ柔軟であることが知られている。アルキル鎖で

あれば高温のみ（おおむね 100 °C 以上）で実現する逆紡錘形状を、より低温の室温付近であっても実現できる可能性がある。このような観点から、アルキル鎖末端にシロキサン鎖セグメント ($m=2,3$) を付与した $\text{Si}_m\text{C}_n\text{OArC=ONHNHC=OAr'OC}_n\text{Si}_m$ の形の分子に関して、系統的なライブラリー構築を行った。

① Ar, Ar'=B, N の 9 つの対称型シロキサン化合物を開発した。相転移挙動を検討した結果、シロキサン鎖の付与は付与前の化合物の透明点 T_c はそのままに、融点 T_m のみを低温側に移動させるのに極めて有効であった。ジシロキサン鎖 ($m=2$) 付与よりトリシロキサン鎖 ($m=3$) 付与において T_m は効果的に低温側へ移動した。

② Cub 相形成はジシロキサン鎖付与でのみ見られた。トリシロキサン鎖付与化合物では、コラムナー (Col) 相が優先的に形成されたことから、逆紡錘状の両端は Cub 相形成には大きすぎるほどに広がっていることが示唆された。

③ Ar, Ar'=B のコア対称型で $n=6,8,10,11$ の 4 つのジシロキサン鎖化合物においてアルキル鎖スペーサーの炭素数 n の役割を検討したところ、Cub 相形成が見られたのは $n \geq 8$ であった。このことは、Cub 相形成に重要な逆紡錘形状をとるために、ジシロキサン化合物のアルキル鎖スペーサーも重要な役割を担っていること、シロキサン末端部位、アルキル鎖スペーサー部位、分子コア部位の大きさのバランス、すなわち分子量に占める割合を考えたとき、アルキル鎖スペーサー部位の重量分率 0.284 以上が必要であることが結論された。

④ Ar, Ar'=B のジシロキサン鎖化合物の相挙動においては、高温側の熱力学的に安定な Cub 相を冷却すると、興味深いことにしばしばその状態が室温まで維持され、その準安定相は室温において数時間ないし数日間維持された。分子コアに非対称性を導入すると (Ar=N, Ar'=B)、その傾向はさらに顕著になり、驚くべきことに、Cub 相はすくなくとも 100 日程度維持された。

これらの結果は、いくつかの学会で発表し、一部は雑誌論文 2 に公表し、現在さらに論文を準備中である。

(1) と (2) において、本研究の第 1 の目的である、広範かつ系統的なライブラリー構築と Cub 相を与える棒状分子に対するデザイン指針 (シロキサン鎖、アルキル鎖と分子中央の芳香環を含む分子コアの大きさのバランスなど) に対しては十分達成されたと考えている。

なお、本研究遂行期間中に、これまで展開してきた「双連結型キュービック液晶相が示す凝集構造の解明と機能化」に関して、日本液晶学会より有り難くも 2018 年液晶学会業績賞を頂戴し、その関係で総説を雑誌論文 11 に寄稿した。これも、本科研費をはじめとする研究補助金事業による支援の賜であり、心より感謝申し上げる。

(3) 機能開拓のための部位置換

開拓すべき機能として電場応答に伴う Cub 相の相構造変化や Cub 相の三次元ネットワーク構造を利用した π 電子伝導体を目指した。前者ではキャンセルし合わない双極子の導入が必要であり、後者では π 電子伝導性向上には不利とされる水素結合部位の除去ないしは効果を薄めることを考えた。両目標には異なる中央連結部位への骨格変換が必要であり、それぞれに別の合成スキームを用意する必要がある。このため、現在のところ項目 (1) や (2) ほど広範なライブラリー展開はできていない。

(3-1) 中央結合部位の尿素基への変換

コラムナー液晶相を形成する尿素化合物に強誘電応答を示すものが報告されている (K. Kishikawa et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 2565 (2005))。ヒドラジン基 (-C=ONHNHC=O-) の代わりに尿素基 (-NHC=ONH-) を導入すると、カルボニルに由来する双極子がキャンセルし合わず、強誘電性発現が期待できると考えた。鎖長の異なる一連の化合物を合成し、相転移挙動を調査した。液晶性としては、シート状構造のスメクチック相や柱状配列構造のコラムナー相が見られたが、残念ながら、Cub 相の形成は見られなかった。棒状形状に近づけるために、-NHC=ONH-CH₂-型の尿素化合物の合成も行ったが、液晶性は発現しなかった。アルキル鎖炭素数 $n=22$ の尿素化合物をヒドラジン系の Cub 相形成化合物へ添加した二成分混合系においては、40 mol% 添加まで Cub 相形成が維持された。そこで、20 ないし 30 mol% 添加の二成分混合系において、交流電場印加時の応答挙動を詳細に調査したが、交流電場に同期した応答挙動は見いだされず、強誘電性付与は達成できていない (山内賢弥、平成 29 年度岐阜大学修士論文 (2018).)。

(3-2) 中央結合部位ヒドラジン基のアミド結合やアルダジン基への変換

ヒドラジン基 (-C=ONHNHC=O-) の水素結合部位を段階的に減らし、中央結合部位を -C=O-NH-N=CH- (アミド基 1 個とアゾメチン基 1 個) や -CH=N-N=CH- (アルダジン基) にした化合物を合成し、相挙動を調査した。その結果、図らずも Cub 相形成における中央連結基の水素結合の重要性が浮き彫りになった。水素結合部位を一つ持つ場合は、芳香環 Ar, Ar'=PB を持ち、分子間の π - π 相互作用が比較的強い場合は Cub 相を形成したが、Ar, Ar'=B, N の化合物では Cub 相の形成が見られなかった (山田いな、平成 30 年度岐阜大学修士論文 (2019).)。

この水素結合部位の Cub 相形成に関わる役割解明に関しては、一部を雑誌論文 9 にて公表した。

(3-3) アゾ基含有化合物との新規二成分混合系における光応答挙動

前年度までの科研費プロジェクトにおいて、液晶性ナノ秩序構造の次元性の光による制御という取り組みを行っていた。これは、Cub 相形成化合物に類似の分子構造を持つアゾ化合物を添加することで光応答性を付与し、紫外光のオンオフにより SmC 相の一次元秩序液晶（分子横並びのシート状構造）と三次元の周期構造を持つ Cub 相の間でナノ構造をスイッチングするものである。科研費最終年度にシアノ基を側方置換基に持つビフェニルカルボン酸系とアゾ化合物の二成分系が開発された。この系は、紫外光に対する耐性に極めて優れており、数秒程度のタイムスケールでの高速光スイッチングを良好な再現性で示した。安定な光スイッチングの起源や光誘起メカニズムの解明を行い、原著論文としては雑誌論文 10 に公表し、学会誌として雑誌論文 6 に解説記事を執筆した。また関連の研究成果をいくつかの学会で発表した。

このように、Cub 液晶材料の機能化の観点では、紫外光に対する応答に優れ、かつ安定性にも極めて優れた系の構築には成功したが、その他の機能開拓として、強誘電性付与あるいはπ電子半導体の開発は道半ばである。

(4) その他の付随する成果

本研究課題とは直接の関連はないが、申請者のもう一つの研究分野であるイオン含有高分子における構造制御と機能化において、本研究で扱っているシロキサン鎖を利用した一つの成果として、雑誌論文 13 を公表した。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 13 件)

- (1) S. Kutsumizu, S. Miisako, M. Kitagawa, Y. Miwa, Y. Yamamura, and K. Saito, "Mirror Symmetry Breaking by Mixing of Equimolar Amounts of Two Gyroid Phase-Forming Achiral Molecules," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18**(26), 17341–17344 (2016). 査読有 DOI: 10.1039/C6CP02954J
- (2) S. Kutsumizu, I. Tokiwa, A. Kawafuchi, Y. Miwa, Y. Yamamura, and K. Saito, "Stabilization of the bicontinuous cubic phase in siloxane-terminated mesogens, 1,2-bis[4'-(n-(oligodimethylsiloxy)alkoxy)benzoyl]hydrazine," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18**(13), 9013–9020 (2016). 査読有 DOI: 10.1039/C6CP00622A
- (3) K. Yamaguchi, T. Murai, S. Kutsumizu, Y. Miwa, M. Ebihara, J.-D. Guo, and N. Tokitoh, "Experimental and Theoretical Examination of the Radical Cations Obtained from the Chemical and Electrochemical Oxidation of 5-Aminothiazoles," *ChemistryOpen*, **6**(2), 282–287 (2017). 査読有 DOI: 10.1002/open.201700016
- (4) K. Yamaguchi, T. Murai, Y. Tsuchiya, Y. Miwa, S. Kutsumizu, T. Sasamori, and N. Tokitoh, "Pyridinium 5-aminothiazoles: specific photophysical properties and vapochromism in halogenated solvents," *RSC Adv.*, **7**(29), 18132–18135 (2017). 査読有 DOI: 10.1039/C7RA01896G
- (5) 杓水祥一, 三輪洋平, "双連続キュービック液晶研究のこの 20 年, その展開と課題," *液晶*, **21**(3), 206–213 (2017). 依頼・査読有
- (6) 三輪洋平, 杓水祥一, "双連続キュービック液晶相の光による誘起," *液晶*, **21**(4), 325–328 (2017). 依頼・査読有
- (7) Y. Miwa, Y. Kohbara, H. Furukawa, and S. Kutsumizu, "The effects of local glass transition temperatures of ionic core-shell structures on the tensile behavior of sodium-neutralized poly(ethylene-co-methacrylic acid) ionomer/lauric acid blends," *Polymer*, **148**, 303–309 (2018). 査読有 DOI: 10.1016/j.polymer.2018.06.055
- (8) Y. Miwa, J. Kurachi, Y. Kohbara, and S. Kutsumizu, "Dynamic ionic crosslinks enable high strength and ultrastretchability in a single elastomer," *Communications Chemistry*, **1**, Article number: 5 (2018). 査読有 DOI: 10.1038/s42004-017-0004-9
- (9) S. Kutsumizu, Y. Yamada, T. Sugimoto, N. Yamada, T. Udagawa, and Y. Miwa, "Systematic exploitation of thermotropic bicontinuous cubic phase families from 1,2-bis(aryloyl)hydrazine-based molecules," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20**(12), 7953–7961 (2018). 査読有 DOI: 10.1039/C7CP08345A [Selected to inside back cover image of PCCP]
- (10) A. Nagai, H. Kondo, Y. Miwa, T. Kondo, S. Kutsumizu, Y. Yamamura, and K. Saito, "Optical switching between liquid crystalline assemblies with different structural symmetries and molecular orders," *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **91**(11), 1652–1659 (2018). 査読有 DOI: 10.1246/bcsj.20180212
- (11) 杓水祥一, "双連結型キュービック液晶相が示す凝集構造の解明と機能化," *液晶*, **23**(1), 16–25 (2019). 依頼・査読有 [2018 年液晶学会業績賞総説]
- (12) K. Funabiki, Y. Saito, T. Kikuchi, K. Yagi, Y. Kubota, T. Inuzuka, Y. Miwa, M. Yoshida, O. Sakurada, and S. Kutsumizu, "Aromatic fluorine-induced one-pot synthesis of ring-perfluorinated trimethine cyanine dye and its remarkable fluorescence properties," *J. Org. Chem.*, **84**(7), 4372–4380 (2019). 査読有 DOI: 10.1021/acs.joc.9b00378
- (13) Y. Miwa, K. Taira, J. Kurachi, T. Udagawa, and S. Kutsumizu, "A gas-plastic elastomer that quickly self-heals damage with the aid of CO₂ gas," *Nat. Commun.*, **10**, Article Number 1828 (2019). 査読

[学会発表] (計 8 件) (紙面の都合上重要な発表に限定した)

- (1) 杓水祥一, 山田祐太郎, 川淵茜, 常盤一成, 宇田川太郎, 三輪洋平, “1,2-ビス(アリーロイル)ヒドラジンによって形成される共連続キュービック液晶の分子設計と構造制御,” 2Pa039, 第 65 回高分子年次大会 (神戸国際会議場, 2016 年 5 月 25-27 日).
- (2) 杓水祥一, “双連結型キュービック液晶の分子設計とライブラリー展開,” 第 20 回液晶化学研究シンポジウム(招待講演) (東京大学山上会館, 東京, 2016 年 7 月 4-5 日).
- (3) S. Kutsumizu, Y. Yamada, I. Tokiwa, A. Kawafuchi, T. Sugimoto, T. Udagawa, and Y. Miwa, “Library Synthesis of Bicontinuous Cubic Mesophases Based on 1,2-bis(4'-*n*-alkoxyaryloyl)hydrazines,” C05(Oral), 8th Japanese-Italian Workshop on Liquid Crystals (Kyoto, Japan, 2016 年 7 月 5-7 日).
- (4) S. Kutsumizu, Y. Miwa, Y. Yamamura, and K. Saito, “Mirror Symmetry Breaking in Multicontinuous Cubic Structure Formed by BABH-Based Achiral Single Molecules and Mixtures,” EO-7(Oral), 26th International Liquid Crystalline Conference (ILCC2016) (Kent State University, Ohio, USA, 2016 年 7 月 31 日-8 月 5 日).
- (5) Y. Miwa, R. Hori, M. Mizutani, A. Nagai, H. Kondo, and S. Kutsumizu, “Induction of Bicontinuous Cubic Liquid Crystalline Phase by UV Irradiation,” O2-03(Oral), 2nd International Conference on Photoalignment and Photopatterning in Soft materials (PhoSM 2016) (Nagoya University, Japan, 2016 年 11 月 24-27 日).
- (6) S. Kutsumizu, A. Nagai, M. Mizutani, and Y. Miwa, “Light-Driven Transition of Lamellar to Three-Dimensionally Periodic Structures of Liquid-Crystalline Materials,” IS-PSCM-01-Kutsumizu, Malaysia Polymer International Conference (MPIC) 2017(招待講演) (Universiti Kebangsaan Malaysia, Malaysia, 2017 年 7 月 19-20 日).
- (7) S. Kutsumizu, A. Nagai, H. Kondo, Y. Miwa, Y. Yamamura, and K. Saito, “Light-Induced Transition of Smectic C to Bicontinuous Cubic Phase with Three-Dimensionally Extended Helical Network,” P15(Poster), 第 7 回豊田理研国際ワークショップ「Chirality in Soft Matter」, (名古屋・トヨタ産業技術会館, 名古屋, 2017 年 11 月 25 日).
- (8) S. Kutsumizu, A. Kawafuchi, Y. Kawase, M. Masuda, and Y. Miwa, “Stabilization of Bicontinuous Cubic Phase by Use of Siloxane Tails and Introduction of Molecular Unsymmetry,” 1-B1-6(Oral), 27th International Liquid Crystal Conference (ILCC2018), (Kyoto, July 23, 2018).

[その他]

ホームページ等 杓水祥一「図 1 液晶の周期構造を光で操る」 <http://www.eng.gifu-u.ac.jp/bushitsu/staff/kutsumizu.html>

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：三輪 洋平
ローマ字氏名：MIWA YOHEI
所属研究機関名：岐阜大学
部局名：工学部
職名：准教授
研究者番号 (8 桁)：10635692

(2)研究協力者

研究協力者氏名：宇田川 太郎
ローマ字氏名：UDAGAWA TARO

研究協力者氏名：齋藤 一弥
ローマ字氏名：SAITO KAZUYA

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。