

# 経験則的結晶構造・材料設計による 高性能有機（高分子）結晶材料の開発

中西 八郎

（元繊維高分子材料研究所、現東北大学名誉教授）

## 要旨

光固相重合分野の研究を発展させ、二次及び三次非線形光学材料の開発、多次元架橋高分子材料の開発、有機ナノ結晶等の開発に至った研究の流れを示した。

## 1. はじめに

筆者の専門は、有機結晶化学及び有機・高分子材料科学であり、単結晶 X 線構造解析と合成を組み合わせた先駆的な研究展開により、固相重合分野の体系化と種々の極限的な性能を有する有機・高分子新結晶材料の創製を行い、専門分野の進展に顕著な貢献をした。

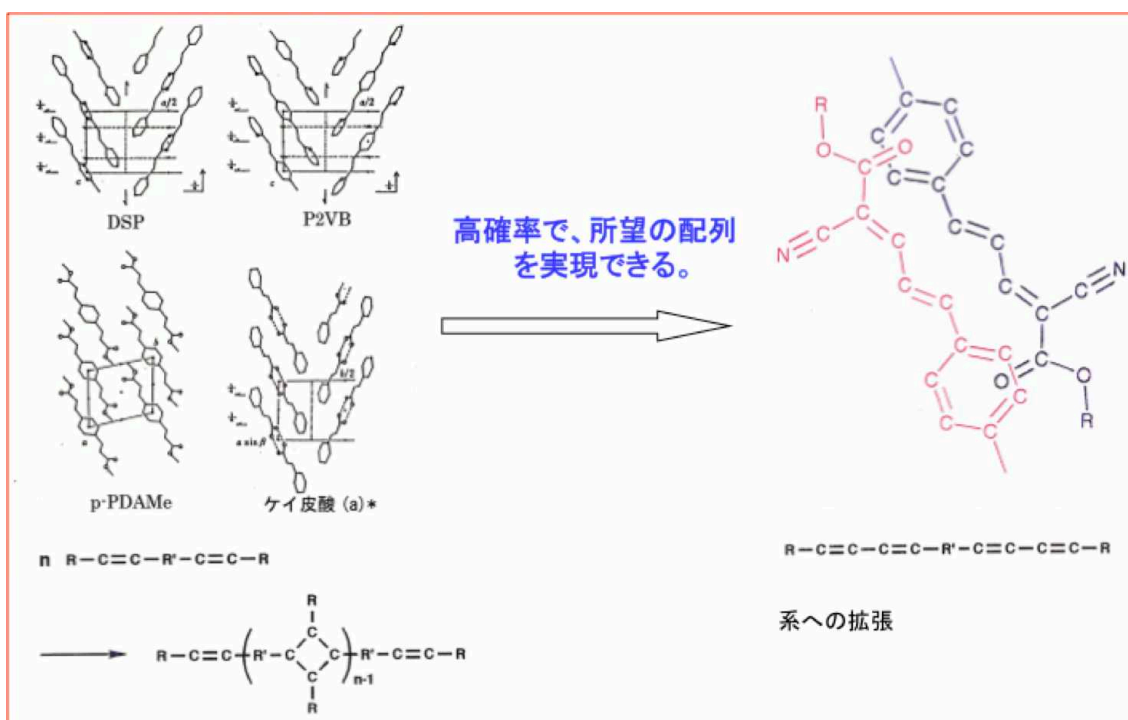
## 2. 行った研究の成果

光固相重合の研究から始まった当該研究分野の成果を具体的な 5 つの研究テーマについて概説する。

### 2-1. 経験則的結晶構造設計の方法論の構築

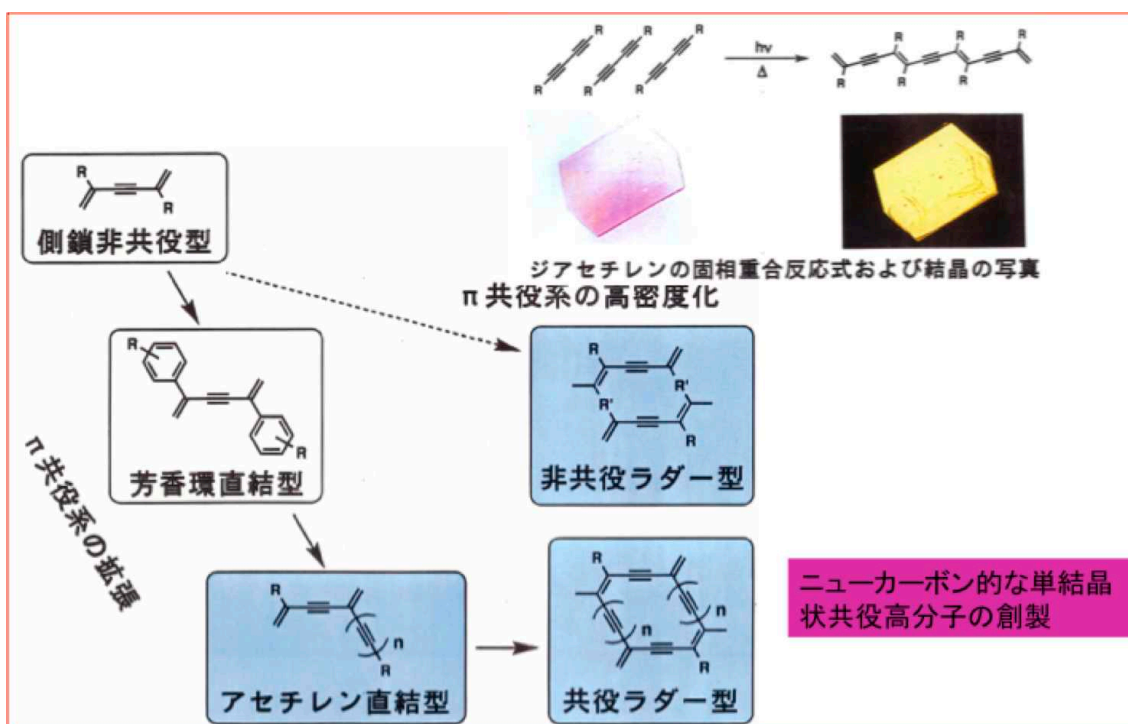
1960 年代後半に偶然見出された、[2+2]光環化付加反応に基づくジオレフィン化合物の光固相重合について結晶学的研究を行い、同反応が単結晶（モノマー）→単結晶（ポリマー）転移型で進行する究極の格子支配の固相重合の初めての例であることを実証した。その一連の検討の中で、ある特定の分子配列にはそれを必然化する分子構造上の要因があることに気付き、逆に、そのような分子構造上の要因を結晶化モチーフとして付与した分子を合成すれば、高い確率で所望の分子配列、結晶構造を実現できるとの経験則的結晶構造設計の発想を持つに至った。より具体的に述べると、光固相重合性を示すジオレフィン化合物

がスタックしている結晶中の分子配列は、光二量化を示す  $\alpha$  型ケイ皮酸の結晶中の分子配列において、カルボキシル基同士が水素結合して形成されるカルボン酸二量体構造部位を芳香族六員環に置き換えたものと類似している。また、そのスタックが形成される要因としては、いずれの場合も、電子不足の芳香環部分と電子豊富の電子求引基部分とが隣接分子間で重なり合う相互作用が挙げられることを示した。これらの知見を手掛かりとして、オレフィン部位を 3 置換とした誘導体や 2 重結合を増やしてブタジエンとした誘導体を合成したところ、これらの化合物においても予想通り、分子中央の芳香環に隣接したオレフィン部位同士が分子間で反応してシクロブタン環が生成することが確認された。



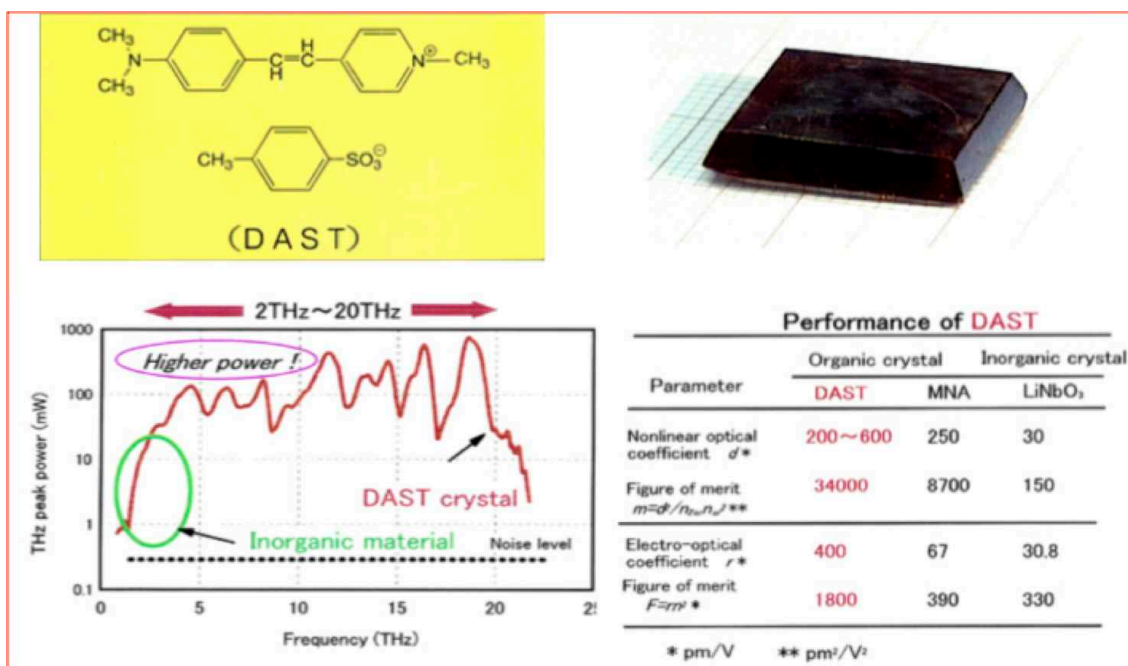
## 2-2. 同手法に基づく超高速光スイッチング（三次非線形光学）材料の創出

同手法により、ジアセチレン化合物の固相重合系を拡張した。結晶中で適切な分子配列をしているジアセチレン化合物は、1,4-付加重合によって共役高分子であるポリジアセチレンを与える。ポリジアセチレンは 3 次非線形光学材料として注目されていたが、その性能のさらなる向上させるには $\pi$ 共役系を拡張することが有効と考えられた。従来のポリジアセチレンはアルキル置換型であり、 $\pi$ 共役系の拡張のためには、芳香環などの共役置換基の導入が有効と考えられるが、芳香環が置換したブタジイン誘導体は、一般に固相重合性を示さないことが多い。そこで、まず固相重合性を示す誘導体の結晶構造等から分子構造の特徴を抽出したところ、折れ曲がった分子構造の原因となるメチレン基や分子間水素結合が可能な置換基、フッ素置換芳香環などの構造を有していることがわかった。これらのことに着目し、ジアセチレンの置換基のうち的一方にその特徴を有した置換基を、もう一方に共役置換基を導入した非対称置換ジアセチレン誘導体を合成したところ、固相重合性を示す数多くのジアセチレン誘導体が得られ、主鎖—側鎖共役型高分子結晶の創製に成功し、それらの 3 次非線形光学材料としての有用性を明らかにできた。また、 $\pi$ 共役主鎖の密度向上を目的としたアプローチでは、1 分子あたりに 2 本のポリジアセチレン主鎖が生成可能なモノマーを合成し、その固相重合の結果ラダー型ポリジアセチレンの合成を達成した。以上のような成果により、3 次非線形光学特性の桁上げに至った。



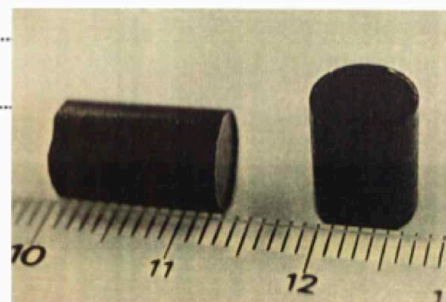
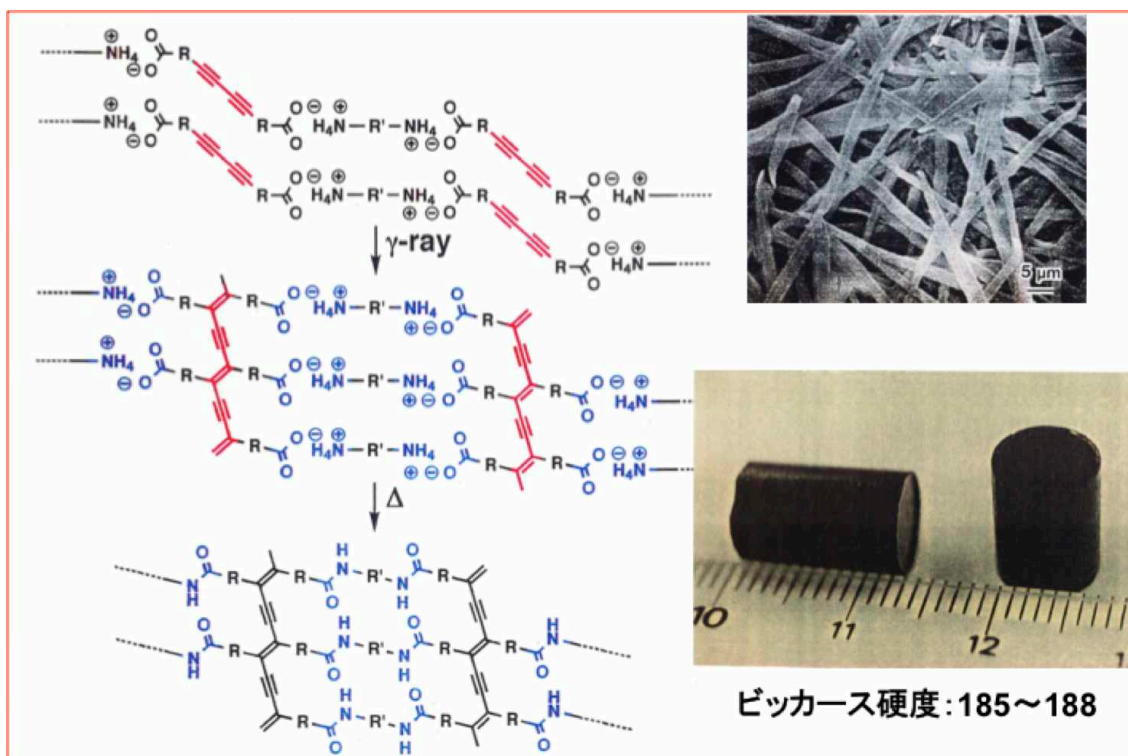
### 2-3. 同手法に基づく高性能波長変換（テラヘルツ波の発生・受信）（二次非線形光学）材料の創製

2次非線形光学材料は、レーザー光の波長変換素子や電場による光信号の変調素子として利用される。高効率波長変換用素子には単結晶が用いられ、電気的に中性である様々なドナー-アクセプター型 $\pi$ 共役分子の検討がなされた。2次非線形光学材料は非中心対称結晶構造を有していることが必要であるが、一般にドナー-アクセプター型分子では双極子モーメントが大きくなるために、それを打ち消しあうような中心対称結晶構造を取りやすく、その構造を崩すための置換基導入を基本骨格に対して施さなければならない。それに対し、カチオンとアニオンから成るイオン性 $\pi$ 共役化合物は、一方に基本骨格となるドナー-アクセプター型構造を組み込めば、その対イオンを用いて結晶構造を制御できるため、基本骨格への修飾は不要となる。さらにイオン間のクーロン力によってその結晶は高硬度、高融点となるため、材料面での優位性もある。種々の検討から、ドナーとしてジメチルアミノ基を導入したスチルバゾリウムに *p*-トルエンスルホン酸アニオンを組み合わせ合わせた化合物（略称：DAST）は、従来の無機非線形光学結晶と比較して、性能指数が2桁以上高い世界最高性能の2次非線形光学結晶である。このようなイオン性 $\pi$ 共役系では、化学種1個当たりの非線形光学特性を示す分子超分極率が大きくなり得ることを明らかにし、その誘導体の研究へ発展させた。DASTはその後、結晶の高品質化の研究を経て、テラヘルツ波発生用結晶材料としての実用化がなされ、現在も注目されている。



## 2-4. 同手法に基づく多次元架橋高分子の結晶（ソフトダイヤモンド）の創製

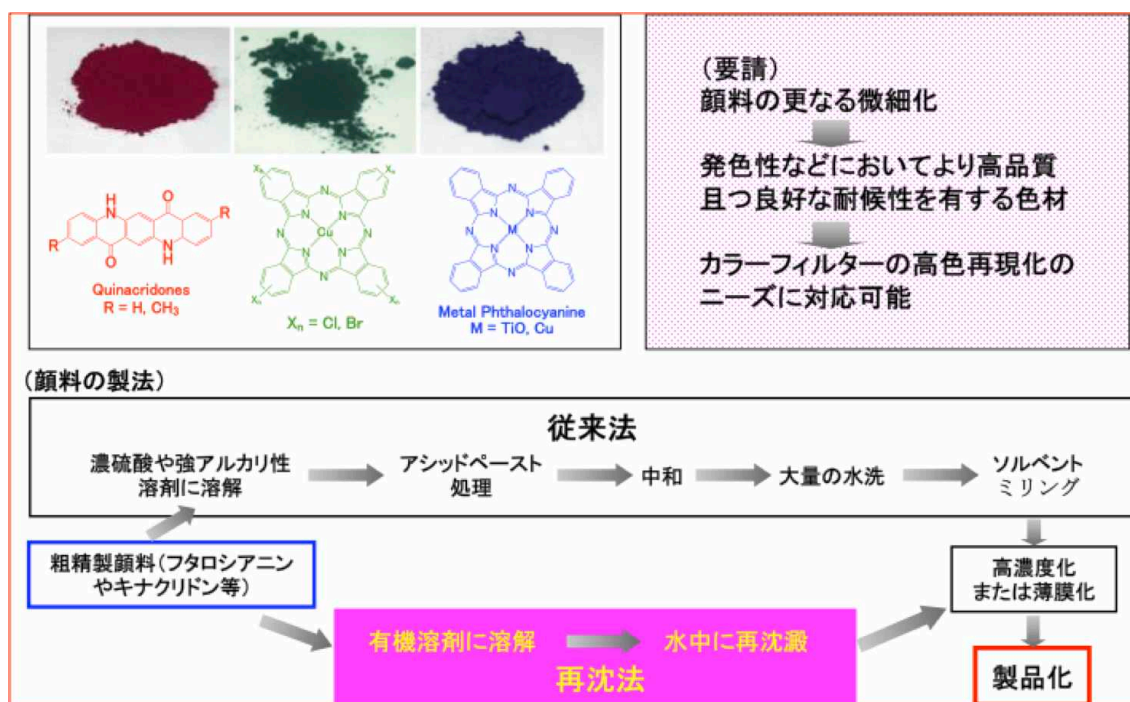
ダイヤモンドは  $sp^3$  炭素が三次元的に共有結合した高分子結晶であり、非常に高い硬度を示す。一方、線状の分子構造を有する合成高分子は、延伸することで分子が配向し、延伸方向には高分子鎖にそった共有結合が存在するため高強度を示すが、それと垂直方向は高分子鎖間のファンデルワールス力のみとなるために低強度である。これらのことから、合成高分子から成る高強度材料の実現には、規則的に多次元架橋した高分子結晶の合成が 1 つの指針と考えられた。そこで、複数の固相重合反応を組み合わせることで、その実現を目指した。1 つ目の反応には、前述のジアセチレン化合物の固相重合を用いることとした。この重合は、モノマー分子に対して垂直方向に進行することから、2 つ目の反応には、モノマー分子に対して平行方向に重合が進行しうるナイロン塩の固相重合を取り入れた。メチレン鎖の中央部にジアセチレン部位を挿入したジカルボン酸の溶液とジアミンの溶液とを混合することで、ジアセチレンナイロン塩が沈殿結晶として得られた。この結晶を高温高压下で円筒状に成形したところ、2 つの固相重合が同時に進行して、一方向にポリジアセチレン鎖をそれと垂直方向にポリアミド鎖を有する高分子結晶成形体を得られた。この成形体をビッカース硬度により評価したところ、鉄のビッカース硬度（100~150）を上回ることが明らかとなり、ソフトダイヤモンドとも呼ぶことができる架橋高分子の結晶を創製することに成功した。



ビッカース硬度: 185~188

## 2-5. 有機ナノ結晶の作製法の開発とナノ結晶の個性の解明

共役高分子材料の導電性は、分子内および分子間の導電性の総和として検出されるため、前者が高い導電性であっても、後者がそれに比べて著しく低い場合には全体として低い値となる。共役分子鎖1本の導電率測定は1990年代初頭には困難であったが、一方で、固相重合で得られるポリジアセチレンにおいて結晶の端から端まで重合させることができれば、共役分子鎖の束としての物性評価ができ、そこから共役分子鎖1本の性質がわかるのではないかと考えた。そこで高分子鎖長レベルのサイズの結晶を作製すべく、ナノテクブームに先駆けて有機・高分子ナノ結晶の研究に着手し、「再沈法」と言う極めて汎用性のある有機ナノ結晶の作製法を創出・確立した。その結果、ナノ結晶中では結晶の端から端まで固相重合が進行していること、ナノ結晶では反応中の分子の動きに伴う結晶中に蓄積された大きな歪でも結晶形状を変化させることによって解消できること、色素結晶においてはサイズに依存した吸収・発光特性を示し、そのメカニズムは無機微粒子とは全く異なることなど、有機ナノ結晶の種々の個性を解明することができた。また、有機ナノ結晶の表面を金属やポリマーで被覆したハイブリッドナノ粒子の合成にも成功しており、それらの特異な性質なども見出した。さらに、再沈法を環境に優しい有機ナノ粒子の新規製造プロセスとして発展させ、カラーフィルターに求められる高性能顔料ナノ結晶の工学的な開発に道筋を付けたことは大きな成果である。



### 3. おわりに

経験則的結晶構造設計の方法論の確立からはじめて、光デバイスの社会実装に向けての光機能素子に資する極めて優れた結晶材料や高強度結晶材料に関する基礎基盤研究を精力的に展開するとともに、有機化合物におけるナノ結晶という新たな研究分野を先駆的に開拓するなど、常に世界を先導する研究を続けたことが、支援を受け続けられた運びの主因であったと思う。

研究競争も厳しかった。例えば、2次非線形光学結晶材料 DAST の場合、物質特許は1986年に我々が1番早く申請したが（岡田修司ら、特願昭 61-192404 から分割出願され特願平 02-112133、特許 1716929）、原著論文は、米国カルフォルニア工科大学の Seth R. Marder らが1番載りをしており（S. R. Marder, J. W. Perry, and W. P. Schaefer, “Synthesis of Organic Salts with Large Second-Order Optical Nonlinearities,” *Science*, **245**, 626-628 (1989). DOI: 10.1126/science.245.4918.626）、さらに光学レベルの単結晶の生産と販売は、現在、スイス ETH の Peter Günter らのグループが設立したベンチャー企業 Rainbow Photonics 社が手掛けている。それぞれの研究グループは互いに競争相手でもあったが、研究成果に対しては互いに敬意を表した仲であった。

### 4. 謝辞

以上、本稿で述べた研究成果は、長谷川正木（織高研、東大、桐蔭学園横浜大、桐蔭横浜大）、井口正俊（織高研）、中西房枝（織高研、物質研）、笹田義夫（東工大）、上野勝彦（織高研、物質研、産総研）、加藤政雄（織高研、東理大）、松田 實（東北大）、松田宏雄（織高研、物質研、産総研）、岡田修司（織高研、東北大、山形大）、八瀬清志（広島大、織高研、産総研）、及川英俊（東北大）、笠井 均（東北大）、伊藤弘昌（東北大）、佐々木孝友（阪大）、森 勇介（阪大）、谷内哲夫（東北大）、Sukant K. Tripathy（Univ. Massachusetts Lowell, US）、André Persoons（Univ. Leuven, Belgium）、Brian S. Wherrett（Heriot-Watt Univ., UK）の諸氏をはじめ、共同研究先であった民間企業からの研究者、加えて、東北大、東京理科大学、早稲田大学からの学部生・大学院生らによる多大な貢献のもとに達成できたものである。このことを明記して、感謝致します。

## 5. 参考文献

### <著書・解説>

#### 2-1. 経験則的結晶構造設計の方法論の構築

中西八郎：「結晶構造とクリスタルエンジニアリング」、日本化学会編 化学総説 No. 40、分子集合体 –その組織化と機能–、p.29-p.46、学会出版センター、1983.

#### 2-2. 同手法に基づく超高速光スイッチング（三次非線形光学）材料の創出

中西八郎：「高分子・3次非線形光学材料」、日本化学会編 季刊 化学総説 No. 15、非線形光学のための有機材料、p.145-p.161、学会出版センター、1992.

#### 2-3. 同手法に基づく高性能波長変換（テラヘルツ波の発生・受信）（二次非線形光学）材料の創製

谷内哲夫、中西八郎、伊藤弘昌：「有機 DAST 結晶を用いた広帯域波長可変テラヘルツ波光源」、*OPTRONICS*, **11**, 135-140, オプトロニクス社 (2004).

#### 2-4. 同手法に基づく多次元架橋高分子の結晶（ソフトダイヤモンド）の創製

松田宏雄、中西八郎：「多次元化・結晶化による高強度ポリマーの開発」、プラスチック, **40**, 68-74 (1989).

#### 2-5. 有機ナノ結晶の作製法の開発とナノ結晶の個性の解明

H. Nakanishi, H. Oikawa, H. Kasai, A. Masuhara, T. Onodera, J. Mori, and Y. Miyashita: “Recent Progress in Our Studies on Organic Nanocrystals”, *Nonlinear Opt. Quantum Opt.*, **38** 297-308 (2009).

以下に、参考までに詳細な論文及び特許のリストを掲げる。

### <原著論文>

#### 2-1. 経験則的結晶構造設計の方法論の構築

1. M. Iguchi, H. Nakanishi, and M. Hasegawa: “Crystal of Polymer Derived from Divinyl Compounds by Photoradiation in the Solid State”, *J. Polym. Sci. A-1*, **6**, 1055 (1968).

2. H. Nakanishi, N. Nakano, and M. Hasegawa: “Crystalline Polymers Obtained by Solid-State Photopolymerization of 2,5-Distyrylpyrazine”, *J. Polym. Sci. Polym. Lett.*



*Ed.*, **8**, 755 (1970).

3. H. Nakanishi, M. Hasegawa, and Y. Sasada: "Four-Center Type Photopolymerization in the Crystalline State. VIII. X-Ray Crystallographic Study of the Polymerization of Some Diolefinic Compounds", *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **15**, 173 (1977).
4. H. Nakanishi, W. Jones, J. M. Thomas, M. Hasegawa, and W. Rees: "Topochemically Controlled Solid-State Polymerization", *Proc. Roy. Soc. London*, **A369**, 307 (1980).
5. H. Nakanishi, W. Jones, and J. M. Thomas: "Topochemical Single-Crystal-to-Single-Crystal Photodimerization", *Chem. Phys. Lett.*, **71**, 44 (1980).
6. W. Jones, H. Nakanishi, C. R. Theocharis, and J. M. Thomas: "Engineering Organic Crystals so as to Control the Photoreactivity of the Reactants and the Crystallinity of the Products", *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 610 (1980).
7. H. Nakanishi, W. Jones, J. M. Thomas, M. B. Hursthouse, and M. Motevalli: "Monitoring the Crystallographic Course of a Single-Crystal-to-Single-Crystal Photodimerization by X-Ray Diffractometry", *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 611 (1980).
8. H. Nakanishi, W. Jones, J. M. Thomas, M. B. Hursthouse, and M. Motevalli: "Static and Dynamic Single-Crystal X-Ray Diffraction Studies of Some Solid-State Photodimerization Reactions", *J. Phys. Chem.*, **85**, 3636 (1981).

## 2-2. 同手法に基づく超高速光スイッチング（三次非線形光学）材料の創出

<著書・解説>

1. 中西八郎、松田宏雄、岡田修司：「有機非線形光学材料」、*CMC R&D Report*, **56**, 199 (1984).
2. 中西八郎、松田宏雄、岡田修司：「有機非線形光学材料」、*CMC R&D Report*, **72**, 64, 122 (1985).
3. 中西八郎、松田宏雄、岡田修司：「非線形光学材料（第2章「光学材料」・2節）」、*高分子学会編 高分子機能材料シリーズ-6 光機能材料*、p.41-p.105、共立出版、1991.

<原著論文>

1. H. Matsuda, H. Nakanishi, T. Hosomi, and M. Kato: "Synthesis and Solid-State Polymerization of a New Diacetylene: 1-(*N*-carbazolyl)penta-1,3-diyne-5-ol", *Macromolecules*, **21**, 1238 (1988).
2. S. B. Clough, S. Kumar, X. F. Sun, T. Tripathy, H. Matsuda, H. Nakanishi, S. Okada, and M. Kato: "Molecular and Crystal Engineering of Polydiacetylene:

Modification of Optical Properties”, *Springer Proc. Phys.*, **36**, 149 (1989).

3. H. Matsuda, S. Yamada, E. V. Keuren, H. Katagi, H. Kasai, S. Okada, H. Oikawa, H. Nakanishi, E. C. Smith, A. K. Kar, and B. S. Wherrett: “Nonlinear Refractive Indices of Polydiacetylene Microcrystals”, *Proc. SPIE*, **2998**, 241-248 (1997).

4. R. Rangel-Rojo, S. Yamada, H. Matsuda, H. Kasai, H. Nakanishi, A. K. Kar, and B. S. Wherrett: “Spectrally Resolved Third-Order Nonlinearities in Polydiacetylene Microcrystals: Influence of Particle Size”, *J. Opt. Soc. Am. B*, **15**, 2937-2945 (1998).

5. M. Bakarezos, M. A. Camacho, I. J. Blewett, A. K. Kar, B. S. Wherrett, H. Matsuda, T. Fukuda, S. Yamada, R. Rangel-Rojo, H. Katagi, H. Kasai, S. Okada and H. Nakanishi: “Ultrafast Nonlinear Refraction in Integrated Fabry-Perot Etalon Containing Polydiacetylene”, *Electronics Letters*, **35**, 1078-1079 (1999).

6. M. A. Camacho, A. K. Kar, B. S. Wherrett, M. Bakarezos, R. Rangel-Rojo, S. Yamada, H. Matsuda, H. Kasai, H. Nakanishi: “All-Optical Switching Potentiality in Fabry-Perot Devices Containing Poly-DCHD”, *Opt. Commun.*, **251**, 376-387 (2005).

<特許>

1. 特許第 1646044 号

「新規な固相重合性ジアセチレン化合物」

発明者：松田宏雄、岡田修司、中西八郎、加藤政雄、宝来 茂

特許出願：昭 61-95952

2. 特許第 1811067 号

「固相重合性を有するジフェニルジアセチレン誘導体」

発明者：松田宏雄、岡田修司、中西八郎、加藤政雄、大杉 稔、宝来 茂、堀石七生

特許出願：平 1-37020

3. 特許第 1868990 号

「新規な共役高分子材料の固相重合による製造方法」

発明者：岡田修司、松田宏雄、正木 篤、中西八郎、平泉紀久子

特許出願：平 2-320342

4. 特許第 2767071 号

「固相重合性を有するジアセチレン誘導体」

発明者：松田宏雄、岡田修司、正木 篤、中西八郎、大杉 稔、宝来 茂、堀石七生

特許出願：平 2-46673

2-3. 同手法に基づく高性能波長変換（テラヘルツ波送受信）（二次非線形光学）材料の創製

<著書・解説>

1. H. Nakanishi, H. Matsuda, S. Okada, and M. Kato: “Preparation and Nonlinear Optical Properties of Novel Polydiacetylenes”, *Frontiers of Macromolecular Science*, Ed. by T. Saegusa, T. Higashimura, and A. Abe, Blackwell Sci. Pub., Oxford, 469 (1989).
2. 岡田修司、中西八郎: 「最も有望な有機二次非線形光学材料」、*化学同人 別冊化学「これはすごい! 化学の世界記録集」*, 108-110 (1999).

<原著論文>

1. H. Nakanishi, H. Matsuda, S. Okada, and M. Kato: “Organic and Polymeric Ion Complexes for Nonlinear Optics”, *MRS Int. Mtg. on Adv. Mats.*, **1**, 97 (1989).
2. X.- M. Duan, H. Konami, S. Okada, H. Oikawa, H. Matsuda, and H. Nakanishi: “Second-Order Hyperpolarizabilities of Stilbazolium Cations Studied by Semiempirical Calculation”, *J. Phys. Chem.*, **100**, 17780-17785 (1996).
3. T. Taniuchi, S. Okada, H. Nakanishi: “Widely-Tunable THz-Wave Generation in 2-20 THz Range from DAST Crystal by Nonlinear Difference Frequency Mixing”, *Electronics Letters*, **40**, 60-62 (2004).
4. T. Higo, M. Takagi, Y. Mori, T. Sasaki, H. Nakanishi: “High-Quality Organic 4-Dimethylamino-*N*-methyl-4-stilbazolium Tosylate (DAST) Crystals for THz-Wave Generation”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**, 1121-1123 (2004).
5. Y. Mineno, S. Okada, Z. Glavcheva, H. Umezawa, T. Odani, S. Ikeda, T. Taniuchi, and H. Nakanishi: “Crystal Growth of DAST and its Derivative for THz-Wave Generation”, *Nonlinear Optics, Quantum Optics*, **34**, 53-56 (2005).

<特許>

1. 特許第 1620600 号  
「非線形光学用有機材料」  
発明者：岡田修司、松田宏雄、中西八郎、加藤政雄、村松良二  
特許出願：昭 61-192404
2. 特許第 1716929 号  
「非線形光学用有機材料」  
発明者：岡田修司、松田宏雄、中西八郎、加藤政雄、村松良二  
特許出願：平 2-112133
3. 特許第 5068482 号  
「テラヘルツ波発生用有機材料」

発明者：谷内哲夫、中西八郎、岡田修司、佐々木孝友、森 勇介、吉村政志

特許出願：2006-159424

2-4. 同手法に基づく高性能波長変換（テラヘルツ波の発生・受信）（二次非線形光学）材料の創製

<原著論文>

1. Nakanishi and H. Matsuda: “Plastic Having Higher Hardness than Iron. Two-Dimensional Polymer Crystals”, *Kagaku To Kogyo (Tokyo)*, **41**, 46 (1988).
2. H. Nakanishi, H. Matsuda, and M. Kato: “Synthesis of Two-Dimensionally Cross-Linked Polymer Crystals and the Mechanical Properties., *MRS Int. Mtg. on Adv. Mats.*, **1**, 291 (1989).

<特許>

1. 特許第 1875535 号

「高硬度プラスチック成形体の製造方法」

発明者：松田宏雄、中西八郎、田中芳雄、中山和郎、加藤政雄

特許出願：昭 62-56150

2-5. ナノ結晶の作製法の開発とナノ結晶の個性の解明

<著書・解説>

1. H. Kasai, H. S. Nalwa, S. Okada, H. Oikawa, and H. Nakanishi: “Fabrication and Spectroscopic Characterization of Organic Nanocrystals”, *Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology*, **5**, 433-473 (2000).
2. H. Oikawa, H. Kasai, H. Nakanishi: “Fabrication of Organic Microcrystals, and Their Optical Properties”, *ACS. Symposium Series 798: Anisotropic Organic Materials*, 158-168 (2001).
3. H. Oikawa, H. Kasai, H. Nakanishi: “Some Applications of Organic Microcrystals”, *ACS. Symposium Series 798: Anisotropic Organic Materials*, 169-178 (2001).
4. H. Nakanishi and H. Oikawa: “Reprecipitation Method for Organic Nanocrystals (Chap. 2)”, H. Oikawa and H. Nakanishi: “Optical Properties of Polymer Nanocrystals (Chap. 14)”, H. Oikawa and H. Nakanishi: “Particle-Based Optical Devices (Chap. 29)”, In *NANOSCIENCE AND TECHNOLOGY: “Single Organic Nanoparticles”*, Eds. H. Masuhara, H. Nakanishi, K. Sasaki, Springer-Verlag, Berlin (2003).
5. 小野寺恒信、笠井 均、及川英俊、中西八郎：「極性有機ナノ結晶分散系「液・晶」の電

場配向制御」、*液晶*, **7**, 50-55 (2003).

6. 中西八郎、及川英俊、笠井 均：「有機ナノ結晶（第3章「デバイス・応用」・2節・2項）」、*日本化学会編 第5版 実験化学講座* **28**, p.266-p.285、丸善、2005.

7. H. Oikawa, T. Onodera, A. Masuhara, H. Kasai, and H. Nakanishi: “New Class Materials of Organic-Inorganic Hybridized Nanocrystals / Nanoparticles, and Their Assembled Micro- and Nano-Structure toward Photonics”, In *Adv. Polym. Sci.*, **231**, 147-190, Ed. S. Kobayashi, Springer-Verlag, Berlin (2010).

8. 小野寺恒信、笠井 均、中西八郎、及川英俊：「有機ナノ結晶のハイブリッド化とその光材料への応用」、*化学工業*, **62**, 254-261 (2011).

<原著論文>

1. H. Kasai, H. S. Nalwa, H. Oikawa, S. Okada, H. Matsuda, N. Minami, A. Kakuta, K. Ono, A. Mukoh, and H. Nakanishi: “A Novel Preparation Method of Organic Microcrystals”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, L1132-L1134 (1992).

2. H. Kasai, H. Kamatani, S. Okada, H. Oikawa, H. Matsuda, and H. Nakanishi: “Size-Dependent Colors and Luminescences of Organic Microcrystals”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, L221-L223 (1996).

3. H. Kasai, H. Kamatani, Y. Yoshikawa, S. Okada, H. Oikawa, A. Watanabe, O. Ito, and H. Nakanishi: “Crystal Size Dependence of Emission from Perylene Microcrystals”, *Chem. Lett.*, 1181-1182 (1997).

4. H. Katagi, H. Oikawa, S. Okada, H. Kasai, A. Watanabe, O. Ito, Y. Nozue and H. Nakanishi: “Temperature and Crystal Size Dependence of Excitonic Absorption for Polydiacetylene Microcrystals”, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **315**, 285-290 (1998).

5. A. Masuhara, H. Kasai, S. Okada, H. Oikawa, M. Terauchi, M. Tanaka, H. Nakanishi: “Hybridized Microcrystals Composed of Metal Fine Particles and  $\pi$ -Conjugated Organic Materials”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, L1129-L1131 (2001).

6. S. Takahashi, H. Miura, H. Kasai, S. Okada, H. Oikawa, H. Nakanishi: “Single-Crystal-to-Single-Crystal Transformation of Diolefin Derivatives in Nanocrystals”, *J. Amer. Chem. Soc.*, **124**, 10944-10945 (2002).

7. V. V. Volkov, T. Asahi, H. Masuhara, A. Masuhara, H. Kasai, H. Oikawa, H. Nakanishi: “Size-Dependent Optical Properties of Polydiacetylene Nanocrystal”, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 7674-7680 (2004).

8. K. Ujiye-Ishii, K. Baba, Z. Wei, H. Kasai, H. Nakanishi, S. Okada, H. Oikawa: “Mass-Production of Pigment Nanocrystals by the Reprecipitation Method and their

Encapsulation”, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **445**, 177-183 (2006).

9. A. Masuhara, Z. Tan, H. Kasai, H. Nakanishi, and H. Oikawa: “Fullerene Fine Crystals with Unique Shapes and Controlled Size”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **48**, 050206 (2009).

10. A. Masuhara, Z. Tan, M. Ikeshima, T. Sato, H. Kasai, H. Oikawa, and H. Nakanishi: “Cyclic Transformation in Shape and Crystal Structure of C<sub>60</sub> Microcrystals”, *CrystEngComm*, **14**, 7787-7791 (2012).

11. Y. Miyashita, S. Horino, H. Kasai, H. Oikawa, and H. Nakanishi: “Preparation and Luminescence Properties of Organic Phosphorescent Nanoparticles”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51**, 025002 (2012).

12. H. Kasai, T. Murakami, Y. Ikuta, Y. Koseki, K. Baba, H. Oikawa, H. Nakanishi, M. Okada, M. Shoji, M. Ueda, H. Imahori, and M. Hashida: “Creation of Pure Nanodrugs and their Anticancer Properties”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 10315-10318 (2012).

13. Z. Tan, A. Masuhara, S. Ohara, H. Kasai, H. Nakanishi, and H. Oikawa: “Facile Deposition of Gold Nanoparticles on C<sub>60</sub> Microcrystals with Unique Shapes”, *J. Nanoparticles Res.*, **15**, 2029-1-2029-10 (2013).

<特許>

1. 特許第 2723200 号

「非線形光学用有機微結晶の製法」

発明者：笠井 均、及川英俊、小野勝道、中西八郎、岡田修司、松田宏雄、南 信次、ハリシグナルワ、角田 敦、向尾昭夫

特許出願：平 4-238160

2. 特許第 3584266 号

「光電子機能用有機微結晶の製造方法」

発明者：松田宏雄、福田隆史、馬場耕一、笠井 均、岡田修司、及川英俊、中西八郎

特許出願：2000-80413

3. 特許第 3979500 号

「有機微結晶配向分散体、偏光蛍光材料、並びにその製造方法」

発明者：金子祐司、松田宏雄、福田隆史、島田 悟、木村龍実、小野寺恒信、笠井 均、岡田修司、及川英俊、中西八郎

特許出願：2004-245947

4. 特許第 4125296 号

「孔質性ポリアミド酸微粒子および孔質性ポリイミド微粒子の製造方法」

発明者：中西八郎、笠井 均、石坂孝之

特許出願：2005-49910

5. 特許第 4125415 号

「双極子微粒子を分散させた材料を用いた表示素子」

発明者：中西八郎、笠井 均、藤田賢志、岡田修司、及川英俊、林 豊治

特許出願：平 10-75853

6. 特許第 4185982 号

「金属イオン検出フィルム、その製造方法、及びそれを用いた金属イオン定量方法」

発明者：鈴木敏重、高橋由紀子、笠井 均、中西八郎

特許出願：2004-83352

7. 特許第 5429922 号

「ポリイミド微粒子凝集体の製造方法」

発明者：石坂孝之、笠井 均、中西八郎、及川英俊、水上富士夫

特許出願：2008-159769

6. 著者略歴等 中西八郎 (Hachiro Nakanishi)

昭和 4 0 年	3 月	東北大学工学部応用化学科卒業
昭和 4 2 年	3 月	東北大学大学院工学研究科修士課程 (応用化学専攻) 修了
昭和 4 2 年	4 月	工業技術院繊維工業試験所通商産業技官採用
昭和 4 4 年	7 月	工業技術院繊維高分子材料研究所配置換
昭和 4 9 年	4 月	工業技術院繊維高分子材料研究所 第 2 部有機化学研究室主任研究官昇任
昭和 5 7 年 1 0 月		工業技術院繊維高分子材料研究所 第 3 部物理化学研究室長昇任
昭和 6 3 年 1 0 月		工業技術院繊維高分子材料研究所 素材合成部分子工学研究室長配置換
平成 2 年	6 月	工業技術院繊維高分子材料研究所首席研究官昇任
平成 3 年	9 月	東北大学反応化学研究所教授転任
平成 8 年	5 月	東北大学反応化学研究所 附属有機資源・材料化学研究センター教授配置換
平成 9 年	4 月	東北大学評議員 (～平成 1 3 年 3 月)

平成10年	4月	東北大学反応化学研究所長（～平成13年3月）
平成13年	4月	東北大学多元物質科学研究所 附属資源変換・再生研究センター教授配置換
平成13年	4月	東北大学多元物質科学研究所副所長 （～平成14年11月）
平成14年	11月	東北大学多元物質科学研究所長 （～平成17年11月）
平成15年	4月	東北大学多元物質科学研究所教授配置換
平成17年	4月	東北大学多元物質科学研究所 附属新産業創造物質基盤技術研究センター長 （～平成18年3月）
平成18年	3月	東北大学多元物質科学研究所 教授定年退職
平成18年	4月	東北大学 名誉教授 東北大学多元物質科学研究所 客員教授 有機ナノ結晶科学技術寄付研究部門 （～平成22年3月）
平成22年	4月	東北大学 監事（～平成26年3月）

受賞・受章

平成	元年	4月	第48回注目発明賞
平成	2年	4月	第16回科学技術庁長官賞
平成	2年	4月	第49回注目発明賞
平成	2年	6月	工業技術院院長賞
平成	3年	4月	第50回注目発明賞
平成	7年	4月	日本化学会学術賞
平成	16年	12月	米国材料学会（MR S）論文賞
平成	17年	3月	平成16年度高分子科学功績賞
平成	26年	11月	瑞宝中綬章

受理日：2018年1月22日