

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



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

News Letter No.2

January, 2018



SOFT CRYSTAL TODAY

2017 年のバイポクロミズム (加藤 昌子)	1
ソフトクリスタルという名前の冒険のはじまり (伊藤 肇)	3

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

REPORT

第 6 回先端配位化学国際ミニシンポジウム	7
大阪府立大学 21 世紀科学研究センター 分子エレクトロニックデバイス 研究所 第 19 回研究会 (RIMED シーズ発掘・人材育成講演会)	9
Matteo Mauro 博士 講演会	10

INFORMATION	11
-------------------	----

AWARD	12
-------------	----

FRONTIER

希土類錯体とエレクトロクロミック分子の複合系における電気化学的な 着色・発光の協奏制御 (中村 一希)	14
相転移の普遍性と多様性をつなぐ階層構造：リラクサーと反強誘電体 のソフトマター物理学 (高江 恭平)	15
虹色に輝くソフトフォトリックハイドロゲル (野々山 貴行)	16



■ 2017 年のベイポクロミズム

加藤 昌子

北海道大学大学院理学研究院・教授

(領域代表・A01 班班長・A01-01 研究代表者)



本領域研究が始まった 2017 年も暮れようとしています。ソフトクリスタルの概念を含む研究が活発化する中、揮発性有機物の蒸気や無機ガスに感応して物質の色が変化する現象「ベイポクロミズム (vapochromism)」に関する研究は今年も活発に報告されました。「ベイポクロミズム」という言葉も、最近ではすっかり（少なくともソフトクリスタル領域では）なじみ深くなりうれしい限りです。この一年でどのような論文が報告されたかを主要論文誌の中から、まず、ざっと概観したいと思います。高選択性や高感度化は重要な課題といえ、蒸気選択的ベイポクロミズム¹や、高感度 (高速応答) ベイポクロミズム²を、MOF (metal organic framework) や超分子を巧みに分子設計して実現した報告がなされています。また、蒸気応答性のみならず温度、機械的刺激などの様々な刺激に応答する「マルチクロミック」な系の報告もあります。³さらに、色変化のみならず、他の物理的性質の変化を伴う「マルチファンクション (多機能性)」についても注目されています。⁴メモリー機能などへ応用の試みなども含めて、世界的に競争は激しいといえます。⁵我々のグループにおいても、今年度、高選択的かつ多機能性を持つ新しい系を報告しました。⁶

それは、実は簡単な構造を持つニッケル (II) - キノノイド錯体です。この錯体結晶がメタノールに選択的に応答して、紫色⇄橙色の明瞭な色変化を占めることを見出しました (図 1)。この現象は、メタノール分子のみが錯体を作る超分子構造の中に可逆的に入り込んで、ニッケルイオンに配位することで起こります。エタノール蒸気では飽和蒸気圧下でも全く応答しません (もちろん、エタノールの液体中でも!)。このベイポクロミズムは、蒸気分子が直接金属中心に配位することで引き起こされる比較的珍しい現象といえます。色変化は、キノノイド配位子内の電子状態の変化に基づくことにご注意ください。ニッケルイオンの軸位へメタノール分子が配位することでキノノイドの電子状態に微妙な変化を与えます。一方、 d^8 電子配置を持つニッケル (II) イオンは、平面四配位構造では低スピン配置 ($S = 0$)、六配位構造では高スピン配置 ($S = 1$) をとることが定番です。そこで、実際に磁化率測定をすると、メタノール包接体では典型的な常磁性 (磁気モーメント $3.07 \mu\text{B}$)、ここからガスを抜くと、完全な反磁性 (磁気モーメント $0 \mu\text{B}$) の変化を観測しました。従って、本系は、メタノール蒸気で選択的に色と磁性を変える錯体結晶としてユニークな系といえます。ニッケル錯体を用いた蒸気によるスピンスイッチの例は、過去にも複数件報告がありますが、イオン液体や液晶を用いたものです。今回は精密な配列を保持した結晶状態において、結晶から結晶への構造変換を引き起こすことができたことは特筆され、こ

れがメタノールに対する選択的な応答と結びついたと考えます。結晶、すなわち「ソフトクリスタル」であることが今回の成果に結びついています。さらに詳細な解説は、引用文献 7 にあります。ぜひご覧ください。

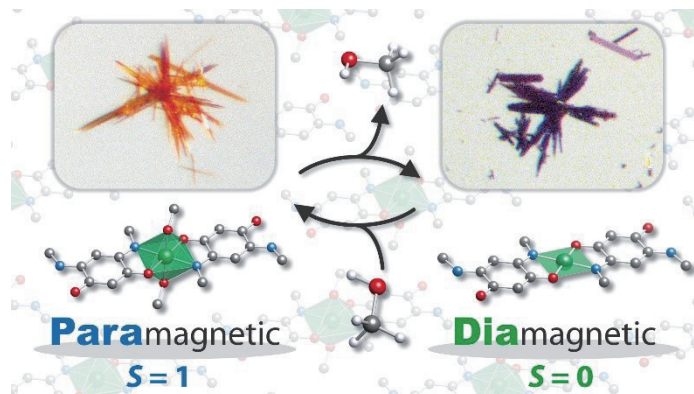


図 1. メタノールに選択的に応答して色と磁性を変える Ni(II)-キノノイド錯体

1. a) B. R. Varju, J. S. Ovensand, D. B. Leznoff, *Chem. Commun.*, **53** (48), 6500–6503 (2017) DOI: [10.1039/c7cc03428h](https://doi.org/10.1039/c7cc03428h); b) N.-N. Yang, W. Sun, F.-G. Xi, Q. Sui, L.-J. Chen, E.-Q. Gao, *Chem. Commun.*, **53** (10), 1747–1750 (2017) DOI: [10.1039/c6cc10278f](https://doi.org/10.1039/c6cc10278f); c) T. Ogoshi, Y. Shimada, Y. Sakata, S. Akine, T. Yamagishi, *J. Am. Chem. Soc.*, **139** (16), 5664–5667 (2017) DOI: [10.1021/jacs.7b00631](https://doi.org/10.1021/jacs.7b00631)
2. a) R.-W. Huang, Y.-S. Wei, X.-Y. Dong, X.-H. Wu, C.-X. Du, S.-Q. Zang, T. C. W. Mak, *Nat. Chem.*, **9**, 689–697 (2017) DOI: [10.1038/NCHEM.2718](https://doi.org/10.1038/NCHEM.2718); b) M. J. Bryant, J. M. Skelton, L. E. Hatcher, C. Stubbs, E. Madrid, A. R. Pallipurath, L. H. Thomas, C. H. Woodall, J. Christensen, S. Fuertes, T. P. Robinson, C. M. Beavers, S. J. Teat, M. R. Warren, F. Pradaux-Caggiano, A. Walsh, F. Marken, D. R. Carbery, S. C. Parker, N. B. McKeown, R. Malpass-Evans, M. Carta, P. R. Raithby, *Nat. Commun.*, **8**, 1800 (2017) DOI: [10.1038/s41467-017-01941-2](https://doi.org/10.1038/s41467-017-01941-2)
3. T. Tsukamoto, R. Aoki, R. Sakamoto, R. Toyoda, M. Shimada, Y. Hattori, Y. Kitagawa, E. Nishibori, M. Nakano, H. Nishihara, *Chem. Commun.*, **53** (70), 9805–9808 (2017). DOI: [10.1039/c7cc05022d](https://doi.org/10.1039/c7cc05022d)
4. J. Vallejo, E. Pardo, M. Viciano-Chumillas, I. Castro, P. Amorós, M. Déniz, C. Ruiz-Pérez, C. Yuste-Vivas, J. Krzystek, M. Julve, F. Lloret, J. Cano, *Chem. Sci.*, **8** (5), 3694–3702 (2017) DOI: [10.1039/c6sc05188j](https://doi.org/10.1039/c6sc05188j)
5. Y. Li, L. Chen, Y. Ai, E. Y.-H. Hong, A. K.-W. Chan, V. W.-W. Yam, *J. Am. Chem. Soc.*, **139** (39), 13858 – 13866 (2017) DOI: [10.1021/jacs.7b07638](https://doi.org/10.1021/jacs.7b07638)
6. P. Kar, M. Yoshida, Y. Shigeta, A. Usui, A. Kobayashi, T. Minamidate, N. Matsunaga, M. Kato, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **56** (9), 2345–2349 (2017). DOI: [10.1002/anie.201611085](https://doi.org/10.1002/anie.201611085)
7. 加藤昌子, 「メタノール蒸気で色と磁性を変える錯体結晶—刺激応答材料開発における新たなアプローチ」, 化学, **72** (6), 25-30 (2017).

ソフトクリスタルという名前の冒険のはじまり

伊藤 肇

北海道大学大学院理学研究院・教授
(A02 班班長・A02-01 研究代表者)



【はじめに】A02 班 班長として本領域のスタートに深く関わった者として、2017 年 9 月に新領域のお披露目会とも言える第 1 回公開シンポジウムに参加できたことは、なんとも言えない感慨を覚えました。この新領域「ソフトクリスタル」は、過去 10 年ほどの間、日本や世界で同時多発的に報告されていた「秩序を保ちながら変化できる結晶」に関わる研究者を集めて、この新しい現象を集中的に研究しようという動機から結成されたものです。本申請の計画班メンバーとしてお声をかけて頂いてからのおよそ 2 年間、加藤代表の指揮のもと、コアメンバーの皆さんとともに、ときにはのたうち回って議論しながら、ときには飲んだくれ食いだおれながら計画を練りつづけ、ようやく本領域のスタートとなりました。真に新しいものは、最初は全貌が見えないはずですが、本領域はそういう意味でとてもエキサイティングなブルーオーシャンだと感じます。走りながら仲間を集めて行き先を決める・・・そんな 5 年間の冒険が待っている気がして本当にワクワクしています。

【第 1 回シンポジウムでお話したこと】外部刺激に対して、フォトルミネッセンスなどの発光色の変化を応答として示す化合物は、センサー材料や記録材料への応用の観点から注目を浴びています¹。このような性質は、機械的刺激によって、発光性固体における分子の環境が柔らかく変化し、その変化に対応して分子の発光メカニズムが変化することに起因します。この現象は、ソフトクリスタルの主要な機能の一つとも言えます。我々は、数年前より、芳香族金イソシアニド錯体が、力学的刺激に対して多様な応答特性を示すことを報告しています¹⁻⁶。これらの化合物の多くが、こする・すりつぶすなどの機械的刺激により、その発光特性が変化する性質を持ちます。我々は、巨視的なマクロレベルの操作が、分子が関与するミクロレベルの現象へとどのように変換されるかについて理解し、構造の変化と発光特性の変化をデザインすることを目指して研究を行っています。

我々はこれまで 100 種類を超える芳香族金イソシアニド錯体を合成し、機械的刺激による構造の変化を調べ、その構造変化にいくつかのパターンが存在することを示しました：(1) 結晶からアモルファス^{1,5,6}、(2) 結晶から結晶⁶、(3) 単結晶から単結晶（分子ドミノ）^{2,3}などの構造変化が観察されています。講演ではこのような構造変化について詳細を報告し、研究の方向性を説明しました。

また最近では、分子構造に大きな共役系を導入することにより、機械的刺激を与える前は青色の蛍光を示すが、機械的刺激を与えることにより近赤外リン光発光を示す化合物 5、また、動的なキラリティを分子構造に埋め込んでおくことによりキラル結晶が生成し、その機械的刺激によってラセミ化と同時に発光性の変化を引き起こす化合物なども見つけました⁴。上述の単結晶から

単結晶（分子ドミノ）は、熱力学的に準安定な相から安定な相への相転移を含むため、繰り返すことができませんが、バイポクロミズムを組み合わせることで、リバーシブル特性を与えることに成功しました（論文投稿中）。新化合物の発見には、大まかなコンセプトによる分子デザインとマルチ合成、スクリーニングと最適化という合成化学でよくやる研究手法がこの分野でも有効なようです。これからの発展が楽しみです。

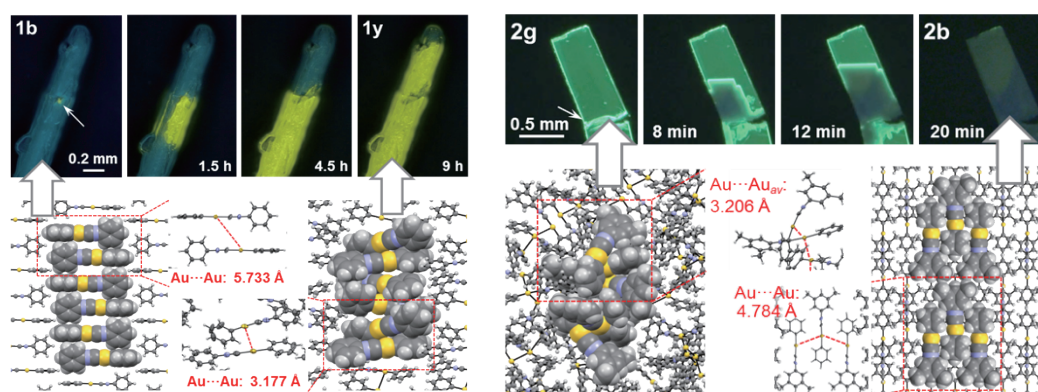


Figure 1. 芳香族金イソシアニド錯体の機械的刺激による単結晶－単結晶相転移と結晶構造変化^{2,3}

1. H. Ito, T. Saito, N. Oshima, N. Kitamura, S. Ishizaka, Y. Hinatsu, M. Wakeshima, M. Kato, K. Tsuge, M. Sawamura, *J. Am. Chem. Soc.* **130** (31), 10044-10045 (2008) DOI: [10.1021/ja8019356](https://doi.org/10.1021/ja8019356)
2. T. Seki, K. Sakurada, H. Ito, *Angew. Chem. Int. Ed.* **52** (49), 12828-12832 (2013) DOI: [10.1002/anie.201307672](https://doi.org/10.1002/anie.201307672)
3. H. Ito, M. Muromoto, S. Kurenuma, S. Ishizaka, N. Kitamura, H. Sato, T. Seki, *Nat. Commun.* **4**, 2009 (2013). DOI: [10.1038/ncomms3009](https://doi.org/10.1038/ncomms3009)
4. M. Jin, T. Seki, H. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **139** (22), 7452-7455 (2017) DOI: [10.1021/jacs.7b04073](https://doi.org/10.1021/jacs.7b04073)
5. T. Seki, N. Tokodai, S. Omagari, T. Nakanishi, Y. Hasegawa, T. Iwasa, T. Taketsugu, H. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **139** (19), 6514-6517 (2017) DOI: [10.1021/jacs.7b00587](https://doi.org/10.1021/jacs.7b00587)
6. T. Seki, Y. Takamatsu, H. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **138** (19), 6252-6260 (2016) DOI: [10.1021/jacs.6b02409](https://doi.org/10.1021/jacs.6b02409)

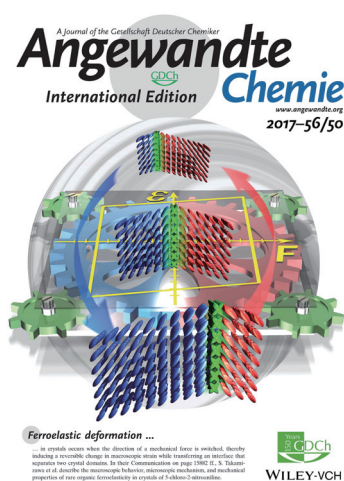
高見澤 聡 氏（横浜市大院生命ナノ，A01-02 研究代表者）の論文が *Angewandte Chemie International Edition* の VIP paper として受理され Inside Cover に採用されました

Ferroelasticity in an Organic Crystal: A Macroscopic and Molecular Level Study

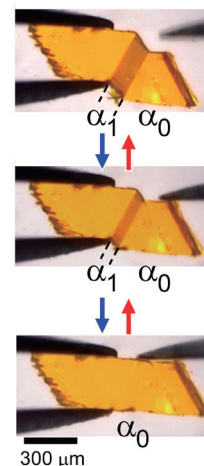
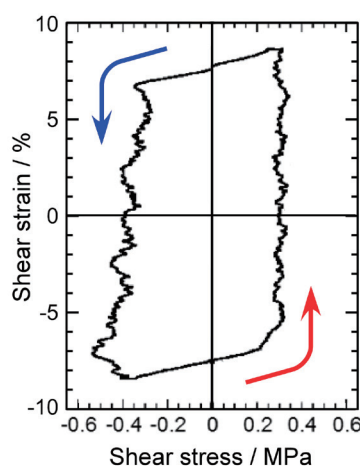
S. H. Mir, Y. Takasaki, E. R. Engel, S. Takamizawa

Angew. Chem. Int. Ed. **56** (50), 15882-15885 (2017)

DOI: [10.1002/anie.201707749](https://doi.org/10.1002/anie.201707749)



Inside Cover



Ferroelasticity of an organic crystal

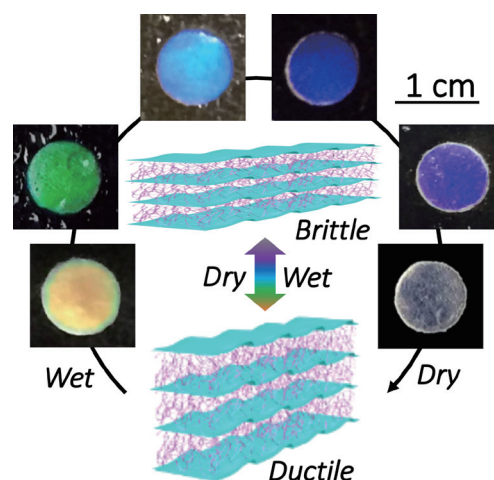
龔 劍萍 氏（北大先端生命，A03-03 研究代表者）の論文が *Macromolecules* に掲載されました

Water Triggered Ductile-Brittle Transition of Anisotropic Lamellar Hydrogels and Effect of Confinement on Polymer Dynamics

M. Ilyas, M. A. Haque, Y. Yue, T. Kurokawa, T. Nakajima, T. Nonoyama, J. P. Gong

Macromolecules, **50** (20), 8169-8177 (2017)

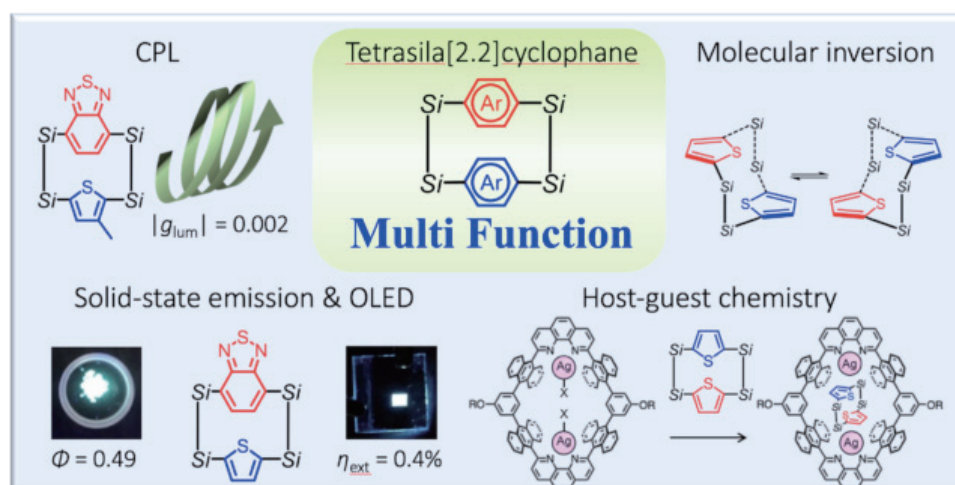
DOI: [10.1021/acs.macromol.7b01438](https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b01438)



（文責）宮武智弘（龍谷大理工，A03 班）

山野井 慶徳 氏（東大院理, A01-03 研究代表者）の研究成果が Journal of the American Chemical Society (JACS) 誌に掲載されました。

芳香族ジシラン類は Si-Si-C(sp²) 間の σ - π 共役により特徴ある蛍光特性を示します。一方、シクロファン分子はその形状から分子内反転運動を示すことや、面不斉を有するキラル分子として注目されています。山野井らの研究では、これらの特徴を併せ持つテトラシラ [2.2] シクロファン類を設計し、分子運動の制御と光物性の調査が行われました。この分子は固体状態で強い青緑色の蛍光を示すことがわかり、電界発光 (EL) 材料への展開にも成功しています。また、適切な置換基を施すことで面不斉を有する分子を合成することもでき、良好な円偏光発光を発現することも見い出されています。こうした円偏向発光を示す物質は、3D ディスプレイなどの高機能な光デバイスの構築につながることで期待されます。



"Multi-functional Octamethyltetrasila[2.2]cyclophanes: Conformational Variations, Circularly Polarized Luminescence, and Organic Electroluminescence",

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** (32), 11214–11221 (2017). DOI: [10.1021/jacs.7b05671](https://doi.org/10.1021/jacs.7b05671)

（文責）宮武智弘（龍谷大理工, A03 班）

第6回先端配位化学国際ミニシンポジウム

2017年10月31日に青山学院大学相模原キャンパスで第6回先端配位化学国際ミニシンポジウムが開催されました。この国際ミニシンポジウムは、A03班 長谷川美貴（青山学院大学）が主催しており、昨年行われた第5回記念シンポジウム（International Symposium on Lanthanide Coordination Chemistry 2017 と併設）では国内外から120名以上の参加がありました。今回は、ドレスデン工科大学 Prof. Karsten Gloe の基調講演を中心に、同大 Prof. Kristine Gloe、東京理科大学 Prof. Junpei Yuasa による招待講演がありました。また若手研究者からは青山学院大学助教 Dr. Ayumi Ishii（A03 長谷川美貴グループ・連携研究者）、同大 Shuhei Ogata（A03 長谷川美貴グループ・学生 D2）、ポツナン大学 Szymon Godernski（A03 長谷川美貴グループ・研究協力者兼学生 D3）による研究紹介がありました。学内外から50名を超える参加者があり、活発に意見交換が行われるとともに、ソフトクリスタルに関するアイデアや将来への展望につながる議論が展開され、成功裏に閉幕となりました。



Prof. Karsten Gloe は、放射性元素の抽出にかかわる一連の配位子設計とその錯体の構造解析を中心に、最先端の柔らかな結晶構造に関する知見が紹介されました。例えば、シッフ塩基錯体においても、カウンターアニオンの効果により、容易に多核錯体が形成され、その形成メカニズムの解釈は多くの聴衆の興味を引くものでした。Prof. Kristine Gloe は、ウラニルを中心金属部位に有するシッフ塩基錯体の構造に着眼し、結晶学的アプローチに関し、錯形成と結晶性あるいはウラニルの抽出剤としての可能性を示唆する新たな視点を提供してくださいました。Prof. Junpei Yuasa は、発光性希土類錯体の分子の妙を用い、円偏光特性の増強やスイッチング等鮮やかな発光の様子とともにご講演してくださいました。Szymon Goderski は、大胆な合成法による希土類



ナノ粒子の組成や形態の多様化を紹介し、希土類発光体の新たな可能性を示しました。Shuheii Ogata は、水溶性の分子性希土類錯体を紹介し、親水性を付与した配位子と光エネルギードナーの複合化によって機能化した有機分子が、ユウロピウム発光場の多様性を提供することを示しました。Dr. Ayumi Ishii は、界面錯体を利用したナノ粒子によるユウロピウムの還元状態形成と低原子価の保持の機構およびアップコンバージョン発光発現に関する新しい視点での設計と実例を紹介しました。

いずれのご講演も互いの興味を引き出すような魅力的なもので、リラックスした雰囲気の中で高度な議論が交わされました。

今回、科研費新学術領域研究「ソフトクリスタル」に後援していただきました。この場をお借りしてお礼申し上げます。

長谷川 美貴（青山学院大理工, A03-02 研究代表者）

大阪府立大学 21 世紀科学研究センター分子エレクトロニックデバイス研究所 第 19 回研究会（RIMED シーズ発掘・人材育成講演会）

大阪府立大学 21 世紀科学研究センター分子エレクトロニックデバイス研究所（RIMED）は、有機 EL などの有機エレクトロニクスデバイスの性能向上を目指した研究を、理論計算、有機合成、デバイス設計・評価の三本柱で進めることを目的として、大阪府立大内の 4 研究室が中心になり平成 20 年に設立されました。以降、共同研究のほか、外部資金の獲得、研究会・講演会の開催などを続けています。

2017 年 11 月 27 日には本領域の協賛のもと、第 19 回研究会として RIMED シーズ発掘・人材育成講演会を大阪府立大中百舌鳥キャンパスにて開催しました（参加者約 70 人）。東大新領域の岡本敏宏先生による招待講演と、関連研究室の学生を中心とする 5 件の口頭発表および 20 件のポスター発表が行われました。岡本先生には、「屈曲型パイコア群による有機半導体材料のパラダイムシフト」という演題で、有機半導体材料の結晶中での分子の揺らぎと電荷移動度の関係性、およびそれを踏まえた新規分子設計指針について講演を頂きました。本領域の研究課題とも深く関連する講演内容に、教員・学生からも質問が相次ぎ、大変有意義なものとなりました。詳細はホームページ（<http://rimed.21c.osakafu-u.ac.jp>）をご覧ください。

大阪府立大学 21 世紀科学研究センター分子エレクトロニックデバイス研究所
所長 池田 浩（総括班連携研究者）





Matteo Mauro 博士 講演会

Mauro 博士は、超分子、錯体化学、光化学分野で顕著な業績を挙げている若手研究者です。北海道大学大学院 理学研究院化学部門が毎年実施しているストラスブール大との交流プログラムで、2017 年 11 月にストラスブール大より Mauro 博士が北大に派遣され、錯体化学研究室に 2 週間滞在いたしました。その期間に Ambitious 物質科学セミナー、フロンティア化学教育研究センターと共催で講演会を 2 つ開催しました。講演会概要は以下のとおりです。

【講演会 1】

演題： Engineering luminescent supramolecular architectures:
lights, camera, action!

講師： Prof. Matteo Mauro, Institute Le Bel,
University of Strasbourg, France

日時： 2017 年 11 月 9 日（木） 16:30~18:00

場所： 北海道大学理学部 7 号館 7-219

主催： 北海道大学 Ambitious リーダー育成プログラム

共催： フロンティア化学教育研究センター（北海道大学）、
文科省科研費新学術領域「ソフトクリスタル」

開催責任者： 北海道大学大学院理学研究院 加藤昌子（領域代表 A01-01 班 研究代表者）



【講演会 2】

演題： Light-responsive metallo-supramolecular polymers
for 2D and self-healable 3D materials

講師： Prof. Matteo Mauro, Institute Le Bel,
University of Strasbourg, France

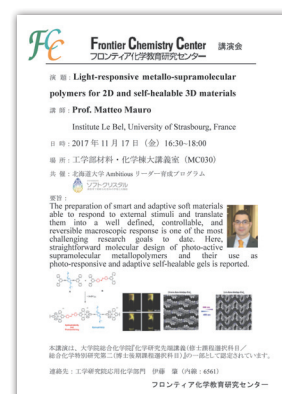
日時： 2017 年 11 月 17 日（金） 16:30~18:00

場所： 北海道大学工学部 材料・化学棟大講義室 (MC030)

主催： フロンティア化学教育研究センター（北海道大学）

共催： 北海道大学 Ambitious リーダー育成プログラム、
文科省科研費新学術領域「ソフトクリスタル」

開催責任者： 北海道大学大学院工学研究院 伊藤 肇（A02-01 班 研究代表者）



講演会 1 では、白金錯体の分子集合状態と発光性の変化について詳細な研究が紹介された。ミセル様の集積体から、配列形態が異なる中間層から安定結晶層へと変化する集積状態の時間発展を緻密に追跡した研究成果は、ソフトクリスタルのダイナミクス研究として大いに参考になるものであった。また、講演会 2 では、光感受性基をもつ分子集合体を表面に分子レベルで整列させ、光照射によって表面での配列がきれいに切り替わる様子が STM で観察できることなどが報告されたのが印象的であった。ソフトクリスタルとの連携が将来できないだろうかと感じた。



■ 新学術領域研究「ソフトクリスタル」 領域会議の開催案内

新学術領域研究「ソフトクリスタル」 第3回領域会議（非公開）予定

- 日 時： 2018年3月5日（月）～3月7日（水）
場 所： 静岡大学理学部（静岡キャンパス）他
日 程： **－3月5日（月）**
17:30 - 19:00 ポスター発表
19:00 - 21:00 意見交換会、自由討論
－3月6日（火）
9:30 - 12:00 領域会議
12:00 - 13:00 （昼食）
13:00 - 17:00 研究代表者の研究成果発表 30分 7件
18:15 - 20:15 意見交換会、自由討論
－3月7日（水）
9:00 - 11:15 研究代表者の研究成果発表 30分 4件
11:30 - 11:45 講評

■ 新学術領域研究「ソフトクリスタル」第1回若手会： CONFLEXを使った分子計算と結晶計算

若手活性化推進委員会では、領域内における若手研究者間の交流の促進と、将来性のある若手研究者の育成を目的として、「若手会」を企画しています。初回は、豊橋技術科学大学 後藤仁志先生（A02班）にご協力を頂き、コンフレックス株式会社 中山尚史氏、小畑繁昭氏を講師にお招きして、配座空間探索プログラム“CONFLEX”を使用した結晶計算に関する講習会を開催致します。

- 日 時： 2018年3月7日（水）13:00～17:00
場 所： 静岡
内 容： 分子力場計算及び結晶計算の概要説明、CONFLEXを用いた計算実習
企画担当： 新学術領域研究「ソフトクリスタル」若手活性化推進委員会
石井あゆみ（A03班）・関 朋宏（A02班）・村田 慧（A03班）・吉田将己（A01班）

公益社団法人日本化学会優秀ポスター発表賞

2017 年 11 月 13 日受賞

松川大輝 (M2, 北大院理) A01 班 加藤昌子研究室

白金 (II) 錯体担持メソポーラス有機シリカの発光性ベイポクロミズム

日本化学会秋季事業第 7 回 CSJ 化学フェスタ 2017 (東京都、タワーホール船堀)

平成 29 年 10 月 17 日～ 19 日

大阪府立大学学長顕彰

2017 年 11 月 3 日受賞

田中未来 (卒業生), 倉本悠太郎 (D3), 高畠啓太 (M2), 西尾夏澄 (M2), 三島慧 (M2), 古賀蒼一朗 (M1), 山本俊 (M1), いずれも阪府大院工 総括班連携研究者 池田 浩研究室. 優れた学術研究発表について

大阪府立大学学長顕彰 (堺市、大阪府立大学 中百舌鳥キャンパス) 平成 29 年 11 月 3 日

The 13th Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience, Excellence Presentation Award

2017 年 10 月 27 日受賞

加納雅也 (M2, 阪府大院工) 総括班連携研究者 池田 浩研究室

Poster-39 Triplet-Triplet Annihilation Photon Upconversion Using a Dyad of Two Diphenylanthracenes Linked by Adamantane

The 13th Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience (韓国仁川市、仁荷大学)

平成 29 年 10 月 27 日

高分子学会優秀ポスター賞受賞

2017 年 9 月 22 日受賞

古賀蒼一朗 (M1, 阪府大院工) 総括班連携研究者 池田 浩研究室

3Pb040 ジチエニルケトンとベンゼンからなるフォルダマーのらせん不斉の誘起と反転

第 66 回高分子討論会 (松山市、愛媛大学 城北キャンパス) 平成 29 年 9 月 22 日

2017 年光化学討論会優秀学生発表賞 (口頭)

2017 年 9 月 5 日受賞

倉本悠太郎 (D3, 阪府大院工) 総括班連携研究者 池田 浩研究室

1B06 Unique Solvatofluorochromism of an Amine-Ketone Dyad Fixed in sun-conformation

2017 年光化学討論会 (仙台市、東北大学 青葉山キャンパス) 平成 29 年 9 月 4 日



第 37 回有機合成若手セミナー「明日の有機合成を担う人のために」優秀研究発表賞

2017 年 8 月 9 日受賞

古賀蒼一郎 (M1, 阪府大院工) 総括班連携研究者 池田 浩研究室

P-69 ジチエニルケトンとベンゼンからなる共重合体の合成とらせん不斉の誘起および反転

第 37 回有機合成若手セミナー「明日の有機合成を担う人のために」(京都市、同志社大学 室町キャンパス) 平成 29 年 8 月 9 日

第 29 回配位化合物の光化学討論会優秀ポスター賞受賞

2017 年 8 月 7 日受賞

西尾夏澄 (M2, 阪府大院工) 総括班連携研究者 池田 浩研究室

P-08 ジアロイルメタナート - アルミニウム錯体の発光特性に対する置換基の立体的効果

第 29 回配位化合物の光化学討論会 (宮崎市、宮崎大学 木花キャンパス) 平成 29 年 8 月 6 日

第 49 回構造有機化学若手の会夏の学校ポスター講師賞受賞

2017 年 8 月 5 日受賞

古賀蒼一郎 (M1, 阪府大院工) 総括班連携研究者 池田 浩研究室

P75 ジチエニルケトンとベンゼンからなる共重合体のらせん不斉の誘起と反転

第 49 回構造有機化学若手の会夏の学校 (浜松市、浜名湖ロイヤルホテル) 平成 29 年 8 月 4 日

第 49 回構造有機化学若手の会夏の学校学生ポスター賞受賞

2017 年 8 月 5 日受賞

山本 俊 (M1, 阪府大院工) 総括班連携研究者 池田 浩研究室

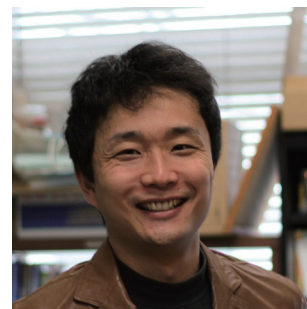
P76 [3.3] パラシクロファン骨格を導入した有機ホウ素錯体の発光特性

第 49 回構造有機化学若手の会夏の学校 (浜松市、浜名湖ロイヤルホテル) 平成 29 年 8 月 4 日

希土類錯体とエレクトロクロミック分子の複合系 における電気化学的な着色・発光の協奏制御

中村 一希

千葉大学大学院工学研究院・准教授
(A03-04 研究分担者)



近年、単一の外部刺激によって複数の物性を協奏的に変化させる多機能性物質に興味が持たれています。我々は、「クロミック反応による励起エネルギー移動制御」という概念を用い、熱や電気化学的な刺激による発光・着色の同時制御について検討しています。ここでは、赤色強発光を示す Eu(III) 錯体と、還元型エレクトロクロミック (EC) 分子であるビオロゲン誘導体の複合系において、ビオロゲンの着色と Eu(III) 錯体からの発光の協奏的制御を試みました。上記材料を含む電解質溶液を透明電極に挟み込んだ電気化学素子にビオロゲンの還元電圧 (約 2 V) を印加すると、ビオロゲンの EC 反応に伴い素子が透明から鮮やかなシアンに変化しました。また、Eu(III) 錯体を光励起すると、ビオロゲンが無着色時には Eu(III) 錯体由来のシャープな赤色発光が得られましたが、電圧を印加しビオロゲンを着色させると、発光がほぼ完全に消光しました (図 1)。この発光 ON-OFF の強度比は 3000 : 1 にものぼり、非常に大きなコントラストでの発光スイッチングが可能となりました¹⁾。各種光物性測定の結果、この着色・発光の同時制御は、Eu(III) 錯体からビオロゲン着色体への励起エネルギー移動をコントロールすることで引き起こされることが分かりました。電気化学反応により誘起される電極表面へのビオロゲン着色体の高濃度偏在と、Eu(III) 錯体の長い励起寿命がこのような大きな発光変調に寄与していました。さらに、着色波長の異なる複数のビオロゲン誘導体を用いることで、この Eu(III) 錯体から着色状態のビオロゲンへのエネルギー移動効率に Eu(III) 錯体の赤色発光とビオロゲン還元体の吸収の重なりが影響を与えていることも分かりました²⁾。

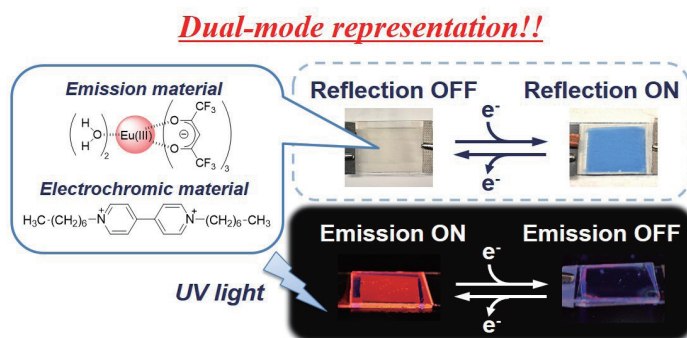


図 1 EC 反応による吸収・発光の競争的制御¹⁾

- 1) K. Nakamura, K. Kanazawa, N. Kobayashi, *Chem. Commun.*, **47**, 10064-10066 (2011) DOI: 10.1039/C1CC13855C.
- 2) K. Kanazawa, K. Nakamura, N. Kobayashi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19**, 16979-16988 (2017) DOI: 10.1039/C6CP08528H.

インサイドフロントカバー (右)



相転移の普遍性と多様性をつなぐ階層構造： リラクサーと反強誘電体のソフトマター物理学

高江 恭平

東京大学生産技術研究所基礎系部門・助教
(A03-01 研究分担者)



液晶を例にとりましょう。液晶相を示す分子は、典型的には細長い分子であり、そのネマチック相への相転移は、分子を単純化し棒として扱うことで理解されます。では分子がラグビーボールのような、球から少しだけ変形している場合はどうなるのでしょうか？この場合、分子の向きがバラバラな柔粘性結晶と、分子の向きが揃った結晶との相転移が起こります。実はこの相転移は、形状記憶合金で見られるマルテンサイト転移と多くの類似性を持ち、形状記憶効果や超弾性というソフトな力学応答を示します [1]。分子を究極に単純化（普遍化）すれば球として扱われますが、そのような単純化からスタートし、分子の個性を、広く共通する性質（上の例では球からのずれ具合）から特有の性質まで徐々に（階層的に）考慮していくことで、現実の物質における多様な相転移挙動が、どのような普遍的因子によって生み出されるのかを理解できるようになります。私が専門としているソフトマター物理学は、そのような普遍性と多様性の架け橋を作ることを目的としております。

さて、先ほどのラグビーボールが電気双極子を持つとき、強誘電相に関連した面白い現象がいくつか見出されます。i) 不純物として球を混ぜます。すると分子の向きは乱れたまま凍結し（配向ガラス）、この状態ではリラクサー強誘電体と共通の、特徴的な誘電分散や不均一な電場応答を示します [2]。ii) 軸長比を変えましょう。すると分子間距離が変わるため、電気双極子の相互作用も制御できます。その結果、反強誘電相が生ずること、および、応力による相転移を発見しました [3]。この単純な分子モデルにおける形状・応力による分極秩序の制御可能性は、（反）強誘電体の設計にも貢献できると考えております。

本新学術領域研究ではさまざまな個性をもつ分子たちが躍動しておりますが、その普遍性と多様性をつなぐ階層構造を、このような手法で見出すことを目論んでおります。

[1] K. Takae, A. Onuki, *Phys. Rev. E* **89** (2), 022308 (2014) DOI:10.1103/PhysRevE.89.022308.

[2] K. Takae, A. Onuki, *J. Phys.: Condens. Matter* **29** (16), 165401 (2017)
DOI:10.1088/1361-648X/aa6184.

[3] K. Takae, H. Tanaka, submitted.

■ 虹色に輝くソフトフォトニックハイドロゲル

野々山 貴行

北海道大学大学院 先端生命科学研究院 先端融合科学研究部門
特任助教 (A03-03 研究分担者)

真珠やアワビの貝殻、タマムシの上翅などの美しい虹色は、色素に依るものではなく、屈折率の異なる相の規則的な積層構造による光干渉に由来します。このような構造由来の色は「構造色」と呼ばれます。近年の微細加工技術や自己集積技術の発展によって、トップダウン・ボトムアップどちらのプロセスからも人工的に構造色を呈する材料が作製されています。これらの材料は、新機構ディスプレイや可視化センサー等への応用が期待されている一方で、硬い材料から成るため「静的な構造色」であり、外部刺激に応答する「動的・アクティブな構造色」の創製が望まれています。私たちの研究室では Dr. Haque や Dr. Yue らによって、一軸配向したラメラ構造をハイドロゲルへ導入することで力学・温度・pH 等の外部刺激に高速応答して色相が連続的に変化するソフトフォトニックハイドロゲルを開発しています (図1 上段)。このラメラ構造は脂質二分子膜のドメインをせん断応力で配向させ重合により固定することで形成されており、数千層が厚さ方向に約百 nm 間隔で積層されています (図1 下段)。一般的なゲルはランダムな高分子網目構造から成りますが、このフォトニックゲルは結晶のように秩序だった構造を有するにも関わらず大変形ができるため「ソフトクリスタル」と言うこともできます。また二分子膜層が比較的にリジットなため、材料の弾性率や靱性を大きく向上させています。現在私たちは、せん断応力と二分子膜構造形成の相関性や、このフォトニックゲルを用いたセンシングデバイスの開発に取り組んでいます。このゲルを用いたアプリケーションのアイデアをお持ちの方、ご自身の材料との融合に興味ある方など、気軽にご連絡頂けると幸いです。

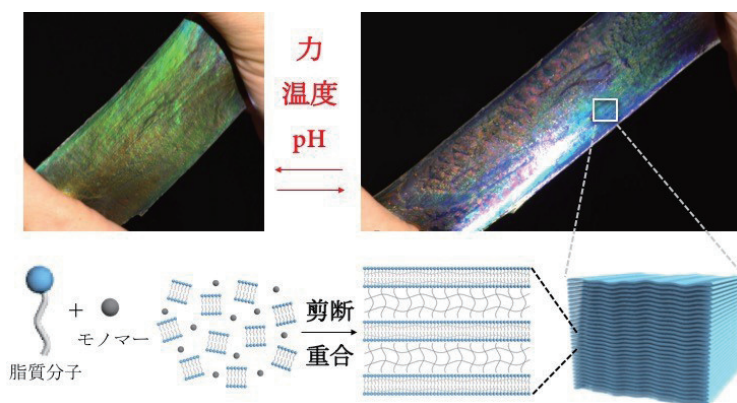


図1 フォトニックゲルの外観 (上) とその構造 (下)。

参考文献

M. A. Haque, T. Kurokawa, J. P. Gong, *Soft Matter* **8** (31), 8008-8016 (2012). Y. F. Yue, T. Kurokawa, M. A. Haque, T. Nakajima, T. Nonoyama, X. F. Li, I. Kajiwara, J. P. Gong, *Nat. Commun.* **5**, 4659 (2014) など。

新学術領域「ソフトクリスタル」ニュースレター

第2号 平成30年1月22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.