

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



伊藤 肇（北大院工, A02-01 班長）研究室のみなさん



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

News Letter No.3

April, 2018



SOFT CRYSTAL TODAY

ソフトクリスタルの熱機械的評価手法ならびに制御手法の開拓 (高見澤 聡)	1
ソフトクリスタルの構造物性研究 (佐藤 文菜)	3

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

REPORT

The 3rd International Conference on Mechanoluminescence and Novel Structural Health Diagnosis (ML-3)	9
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	11
第2回領域会議	12

INFORMATION	14
-------------------	----

PERSONNEL	17
-----------------	----

AWARD	18
-------------	----

FRONTIER

時間分解赤外振動分光を用いた機能性物質の動的構造解析 (恩田 健)	19
白金 (II) ジエチニルフェナントロリン有機金属錯体系を用いた AIE (凝集誘起発光) とバイポクロミズム (塩塚 理仁)	20
機械的刺激による単結晶－単結晶相転移と溶媒暴露による 逆・単結晶－単結晶相転移 (関 朋宏)	21

■ ソフトクリスタルの熱機械的評価手法 ならびに制御手法の開拓

高見澤 聡

横浜市立大学大学院生命ナノシステム科学研究科・教授

(A01-02 研究代表者)



本研究では、有機固体が発現する超弾性（“有機超弾性”）を基軸としてソフトクリスタルの形態制御ならびに物性変調への展開を行います。超弾性は、塑性変形した固体があたかも弾性体の様に自発的に元の形状に戻る特性であり、擬弾性とも呼ばれています。これまでの超弾性研究は、1932年の超弾性の発見以降、形状記憶合金（もしくは超弾性合金）の特異な物理特性として応用物理学分野において限定的かつ穏やかに発展してきました。Ti-Ni 形状記憶合金は、歯列矯正ワイヤー、ステント、カテーテル等の医療器具の他、眼鏡フレームや混合水栓用バネ等として実用化されていますが、用途は Ti-Ni 合金が適用できる範囲にとどまっています。私どもが 2014 年に報告した有機超弾性は、化学分野に顕れた新しい物理特性です。¹ また、超弾性への温度誘起相転移の導入により、形状記憶合金に特有と考えられてきた形状記憶効果を発現することも確認できています。² これらの研究成果により超弾性を示す物質種を制限していた籬が外れ、化学的手法、例えば合成化学・結晶工学等の手法等を駆使して有機材料による超弾性物質の拡張ならびに特性・機能化を展開する新しい超弾性材料研究のステージに入りました。

ソフトクリスタルの定義は無定型であり、科学論理性による規定というよりもむしろ研究者それぞれの持つ経験的・感覚的な通念からの逸脱を促すための「かけ声」の様なものと私は解釈しています。新しい物理特性である超弾性は、ソフトクリスタルの形態変化ならびに物性変調を制御するための能動的手法として活用できるものと期待しています。

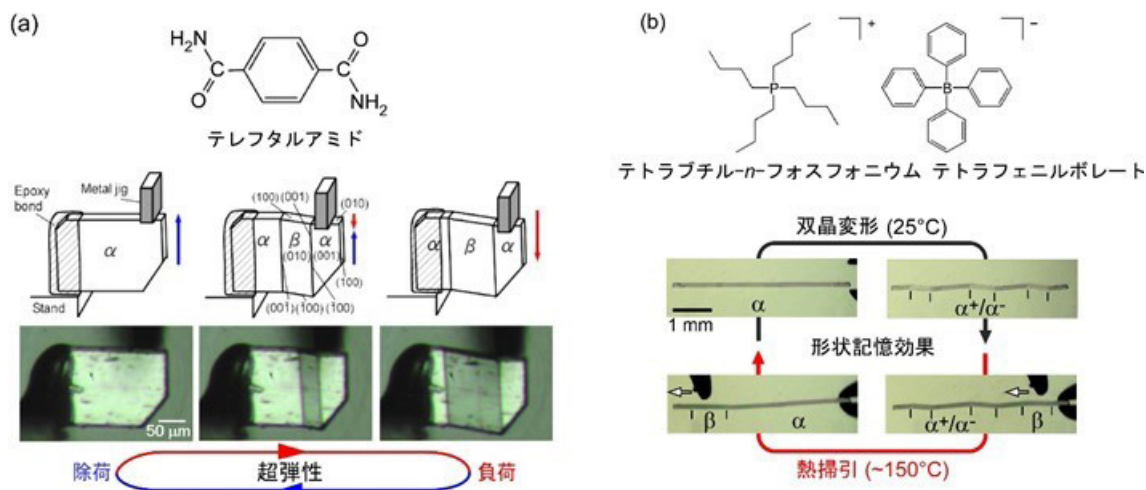


図 1.(a) テレフタルアミド結晶の超弾性¹, (b) テトラブチルホスフォニウム テトラフェニルボレート結晶の形状記憶効果²

最近の研究成果として、超弾性とは異なり、新しい物性というわけではありませんが、“有機強弾性”を報告しました。永久歪みを残す典型的な塑性変形でも単結晶—単結晶双晶変形は理想的な可逆塑性変形サイクルを実現するものとして、マルチフェロイクス研究者の間では強弾性と呼ばれています。(希な強磁性や強誘電性と並ぶことで過剰に評価されている感はありますが。)最近、有機超弾性研究の手法を用いて厳密な観測を行うことで、分子構造変化を介して強弾性を発現する強弾性有機結晶を複数見出しています。³⁻⁵ 超弾性に加えて強弾性もソフトクリスタルの機械的な制御手法として今後活用できる段階に至りました。

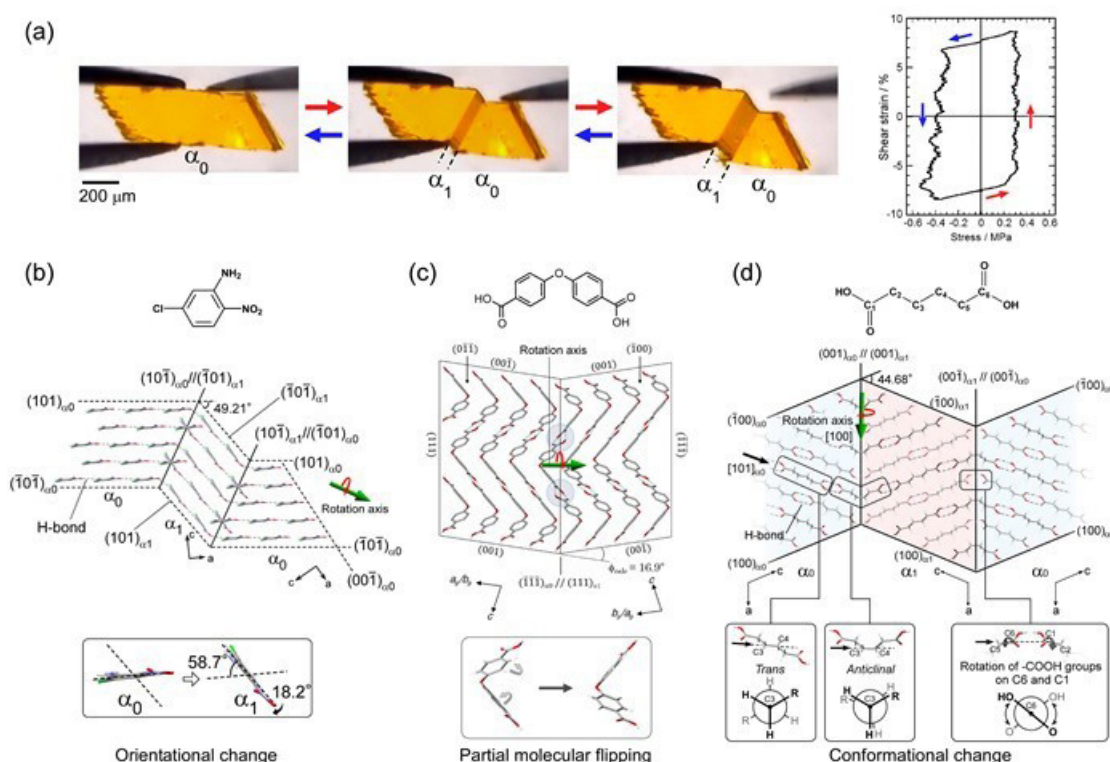


図 2.5- クロロ -2- ニトロアニリン結晶の有機強弾性結晶の強弾性歪み—応力曲線 (a) 応力誘起双晶変形における結晶構造 (b) 5- クロロ -2- ニトロアニリン³, (c) 4,4'- ジカルボキシジフェニルエーテル⁴, (d) アスパルギン酸⁵).

1. S. Takamizawa, Y. Miyamoto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **53** (27), 6970–6973 (2014) DOI: [10.1002/anie.201311014](https://doi.org/10.1002/anie.201311014)
2. S. Takamizawa, Y. Takasaki, *Chem. Sci.* **7** (2), 1527–1534 (2016) DOI: [10.1039/C5SC04057D](https://doi.org/10.1039/C5SC04057D)
3. 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)
4. E. R. Engel, Y. Takasaki, S. H. Mir, S. Takamizawa, *R. Soc. Open Sci.* **5**, 171146 (2018) DOI: [10.1098/rsos.171146](https://doi.org/10.1098/rsos.171146)
5. S. H. Mir, Y. Takasaki, S. Takamizawa, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** (7), 4631–4635 (2018) DOI: [10.1039/c7cp07206f](https://doi.org/10.1039/c7cp07206f)

■ ソフトクリスタルの構造物性研究

佐藤 文菜

自治医科大学医学部・講師

(A02-03 研究代表者)



新学術領域研究「ソフトクリスタル」に関して、ちょうど1年ほど前に日本化学会第97春季年会の特別企画シンポジウム「光機能性ソフトクリスタルの新科学」に参加させていただきました。その際、初めて具体的にソフトクリスタルの多様な性質を聞き、大変感銘を受けたことを覚えています。というのも、これまで私の扱ってきた物質も光によって状態変化を起こすものが多くあり、遷移金属をドーピングした金属酸化物から、最近では光反応性のタンパク質をも扱っていました。どちらも単結晶を作製して、物性測定や遷移状態の構造解析を行っていました。金属酸化物の結晶では、結晶場歪みを利用してドーピングした元素の禁制遷移や電荷移動遷移を実現するということが広く用いられています。一方、水溶性タンパク質の単結晶では、分子表面の水和水を保ったまま、分子間の溶媒領域を含んだ状態で単結晶が得られるため、分子内の微小な構造変化を許容する結晶が得られる場合があります。このように、比較的強固なパッキングで元素の電子状態を変える無機結晶と、分子の構造・機能を保ったまま結晶化を実現する高分子結晶の、機能的長所を併せ持つような結晶がソフトクリスタルであるのではないかと考えています。

ここで注目すべきことは、ソフトクリスタルというのは、決して両者の単なる中間ではないという点です。ソフトクリスタルの構成要素としての分子は、有機低分子や金属錯体等ですが、結晶多形により様々に性質を変え、分子そのものの状態を変化させるだけではなく、結晶内の近接する分子との相互作用により、ソフトクリスタル結晶でしか実現できないような新しいエネルギー状態を作りだしていると考えられます。比較的弱い外場に応答するという意味でのソフトクリスタルという名前ですが、機能性デバイス設計の視点からみても、エネルギー状態を自在に制御できるとすれば、かなり面白い材料になるのではないのでしょうか。

さて、A02-03 班はX線結晶構造解析、X線吸収分光、光電子顕微鏡等を用いてソフトクリスタルの外場応答過程の構造、及び電子状態を観測することを目標に掲げています。本研究班のメンバーは、これまで主にレーザー光をトリガとして構造変化・状態変化を起こす系について、放射光X線をプローブとした分析を行ってきました。たとえば、太陽電池などの光増感材料となりうるルテニウム錯体のポンプ - プローブX線吸収分光¹、ドナー - アクセプター型電荷移動錯体の光誘起転移過程におけるX線結晶構造解析²、また、レーザーアブレーションによる光-圧力変換を利用した、無機化合物の衝撃圧縮過程の観測³などです。このようなパルスレーザー光とパルスX線を組み合わせたポンプ - プローブ測定は、主に高エネルギー加速器研究機構(KEK)の放射光科学研究施設(Photon Factory)にある時間分解測定ビームラインNW14Aで行われました。図1(左)のように、ポンプ光とプローブ光の間に遅延時間(150ピコ秒~50ミリ秒)を設けることにより、分子の動きをサブナノ秒の時間分解能で検出します。X線結晶構造解析の場合、分

子の構造変化が微小であっても、光照射前後の差フーリエ電子マップ等を用いて構造変形を検出することが可能になります（図 1 右）。その際、結晶中への励起光照射が効率的に行えるよう、結晶の形状を制御することも非常に有効です⁴。また、ある程度の高分子結晶では試料を低温（40 K ～ 140 K）に保つことにより、光誘起構造変形の間体を検出する試みも行われています⁵。様々なソフトクリスタルの外場応答過程において、これらの検出方法を適用し、高次機能を実現している原理の解明に少しでも貢献できれば嬉しいです。

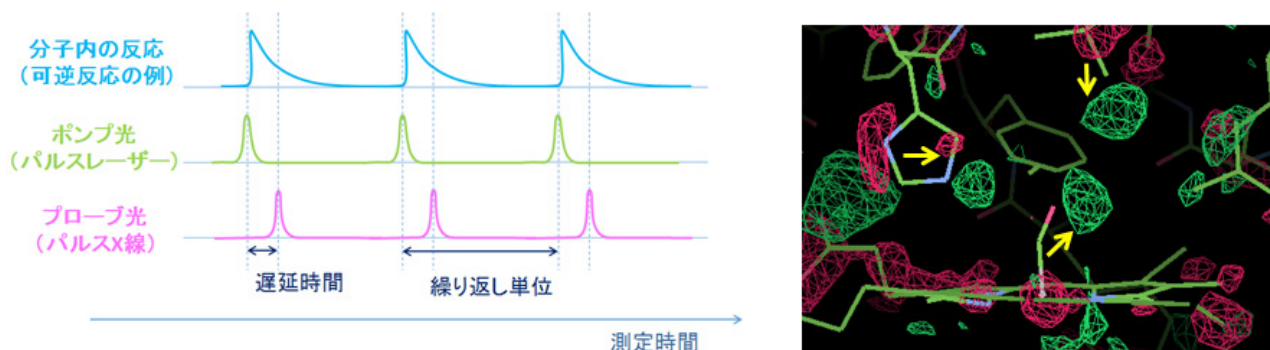


図 1. ポンプ - プローブ測定概念図（左）と光照射前後の差フーリエ電子マップ（右）。

1. T. Sato, S. Nozawa, A. Tomita, M. Hoshino, S.-y. Koshihara, H. Fujii, S. Adachi, *J. Phys. Chem. C*, **116** (27), 14232-14236 (2012). DOI: [10.1021/jp3038285](https://doi.org/10.1021/jp3038285)
2. M. Hoshino, S. Nozawa, T. Sato, A. Tomita, S. Adachi, S. Koshihara, *RSC Adv.* **3** (37), 16313-16317 (2013). DOI: [10.1039/c3ra42489h](https://doi.org/10.1039/c3ra42489h)
3. K. Ichiyanagi, S. Adachi, S. Nozawa, Y. Hironaka, K.G. Nakamura, T. Sato, A. Tomita, S. Koshihara, *Appl. Phys. Lett.* **91** (23), 231918 (2007). DOI: [10.1063/1.2819617](https://doi.org/10.1063/1.2819617)
4. A. Sato-Tomita, N. Shibayama, *Crystals* **7** (9), 282 (2017). DOI: [10.3390/cryst7090282](https://doi.org/10.3390/cryst7090282)
5. A. Tomita, T. Sato, S. Nozawa, S. Koshihara, S. Adachi, *Acta Cryst. A*, **66** (2), 220-228 (2010). DOI: [10.1107/S0108767309050752](https://doi.org/10.1107/S0108767309050752)

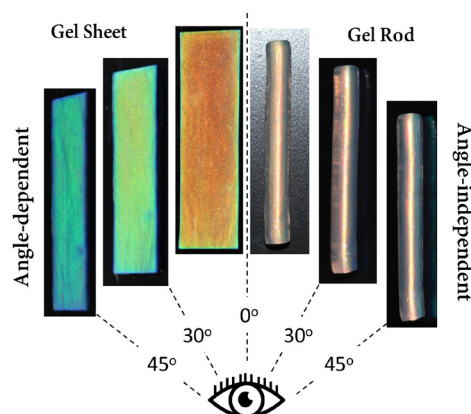
A03 班 グン 剣萍教授の論文が ACS Omega に掲載されました

Tough and Variable-Band-Gap Photonic Hydrogel Displaying Programmable Angle-Dependent Color

M. A. Haque, K. Mito, T. Kurokawa, T. Nakajima, T. Nonoyama, M. Ilyas, and J. P. Gong

ACS Omega, 2018, 3(1), 55-62. DOI: [10.1021/acsomega.7b01443](https://doi.org/10.1021/acsomega.7b01443)

ハイドロゲルのマクロな形状やフォトニックナノ構造を工夫することで角度依存性を制御したフォトニックゲルの作製に成功いたしました。均一なラメラ層を有するシート状のフォトニックゲルは強い角度依存性を示し、浅い角度ほど色がブルーシフトします。一方で、同心円状のラメラ層を有するロッド状のゲルではどの角度から同じ構造色が観察されました。またラメラ層の層間隔を制御することで、可視光の全波長範囲に対応できます。このような構造色ゲルを新機構ディスプレイへ応用することが期待されます。

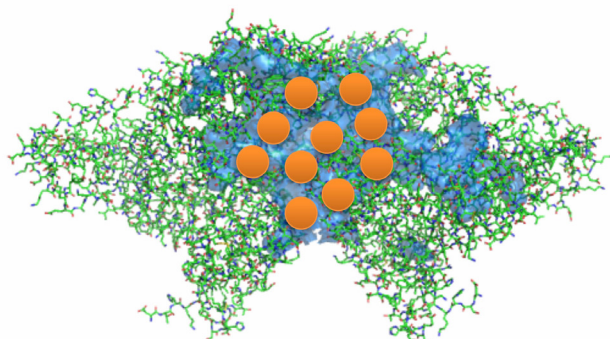


A03 班 石井和之教授の論文が Scientific Reports に掲載されました

In Vivo Fluorescence Bioimaging of Ascorbic Acid in Mice: Development of an Efficient Probe Consisting of Phthalocyanine, TEMPO, and Albumin

T. Yokoi, T. Otani, K. Ishii, *Scientific Reports*, 2018, 8, Article number:1560

DOI: [10.1038/s41598-018-19762-8](https://doi.org/10.1038/s41598-018-19762-8)



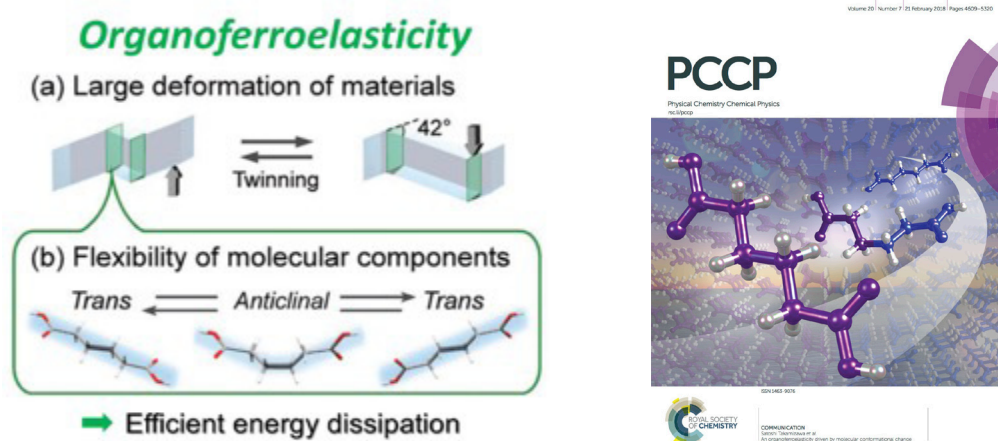
環境応答性ソフト材料と光機能性錯体の複合化により
蛍光プローブ開発

A01 班高見澤聡教授の論文が Physical Chemistry Chemical Physics に掲載され Front Cover に採用されました

An Organoferroelasticity Driven by Molecular Conformational Change

S. (H.) Mir, Y. Takasaki and S. Takamizawa

Physical Chemistry Chemical Physics, 2018, 20(7), 4631-4635. DOI: [10.1039/c7cp07206f](https://doi.org/10.1039/c7cp07206f)



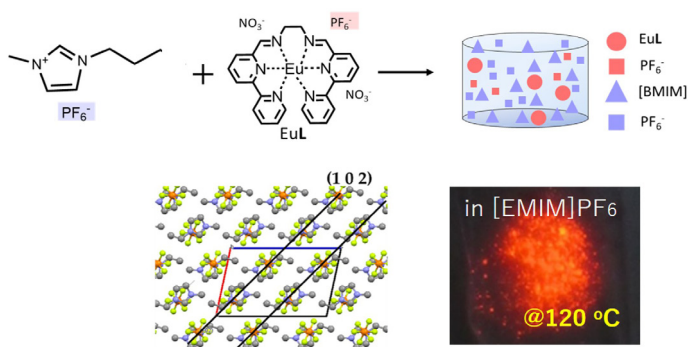
アジピン酸分子の可逆的なコンフォメーション変化を介して強弾性を発現する有機強弾性結晶を見出した。(有機分子の構造・性質に起因する強弾性を“有機強弾性”と呼んでいる。)

A03 班長谷川美貴教授の論文が Molecules に掲載されました

The Enhanced Intramolecular Energy Transfer and Strengthened ff Luminescence of a Stable Helical Eu Complex in Ionic Liquids,

Y. Hasegawa, A. Ishii, Y. Inazuka, N. Yajima, S. Kawaguchi K. Sugimoto, and M. Hasegawa

Molecules, 2018, 23(2), 55-70. DOI: [10.3390/molecules23020055](https://doi.org/10.3390/molecules23020055)



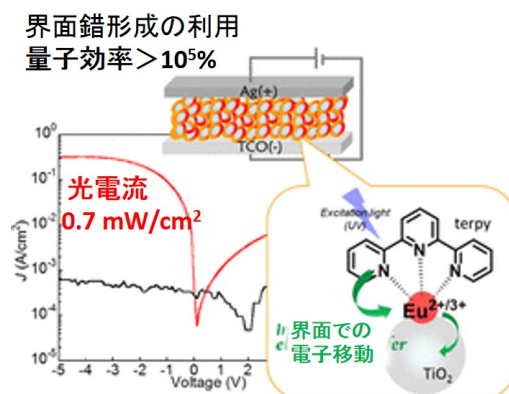
高温で発光しない錯体を、高い結晶性を有するイオン液体中の分子の隙間に挿入させ、120℃でも希土類が強く発光するソフトクリスタルになることを発見しました。

A03 班長谷川美貴教授の論文が ACS Appl. Mater. Interfaces 掲載されました

Sensitive Photodetection with Photomultiplication Effect in an Interfacial $\text{Eu}^{2+/3+}$ Complex on a Mesoporous TiO_2 Film

A. Ishii, T. Sakai, R. Takahashi, S. Ogata, K. Kondo, T. Kondo, D. Iwasawa, S. Mizushima, K. Yoshihara, and M. Hasegawa

ACS Appl. Mater. Interfaces, 2018, 10 (6), 5706–5713. DOI: [10.1021/acsami.7b18200](https://doi.org/10.1021/acsami.7b18200)



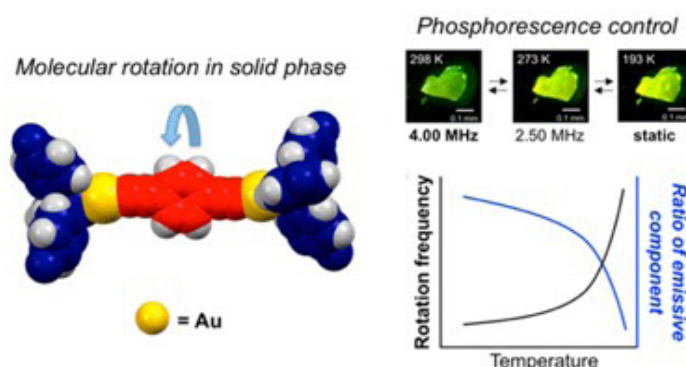
細孔チタニア表面に界面錯形成させた Eu の酸化還元により、高感度な光電子増倍現象を示すことを発見しました。

A02 班伊藤肇教授の論文が Journal of the American Chemical Society に掲載されました

Phosphorescence Control Mediated by Molecular Rotation and Auophilic Interactions in Amphidynamic Crystals of 1,4-Bis[tri-(*p*-fluorophenyl)phosphane-gold(I)-ethynyl]benzene

M. Jin, T. S. Chung, T. Seki, H. Ito, and M. A. Garcia-Garibay

J. Am. Chem. Soc., 2017, 139(49), 18115–18121. DOI: [10.1021/jacs.7b11316](https://doi.org/10.1021/jacs.7b11316)



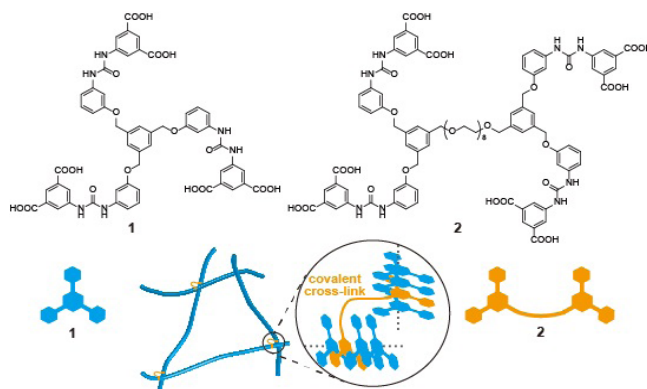
アンフィダイナミック結晶（結晶内で一部の分子ユニットが回転する結晶）において、初めて分子の回転が発光性のコントロールに関与していることを明らかにしました。本研究は米国 UCLA の Garcia-Garibay 教授との共同研究です。

A03 班山中正道准教授の論文が Chemistry An Asian Journal に掲載され Cover Feature に採択されました

Synthesis of a Bis-Urea Dimer and Its Effects on the Physical Properties of an Amphiphilic Tris-Urea Supramolecular Hydrogel

H. Sawada, and M. Yamanaka,

Chemistry An Asian Journal, 2018, 13(8), 929-933. DOI: [10.1002/asia.201800217](https://doi.org/10.1002/asia.201800217)



超分子ゲルは、細胞培養やセンサーなど多方面への応用が期待される材料として注目されています。しかし、弱い自己集合を駆動力に形成するため脆く、その高強度化は不可欠な課題でした。今回、繊維と繊維を連結するダイマーの添加によって、超分子ゲルの高強度化に成功しました。

The 3rd International Conference

on Mechanoluminescence and Novel Structural Health Diagnosis (ML-3)

Held in December 15-17, 2017, Hong Kong Polytechnic University

首題の国際会議は、機械的刺激に応答する発光材料に関する草分け的存在となっており、日本発の新しい学問分野の第3回目の国際会議です。由来はA03班 徐超男が代表で行ったCREST課題「応力発光体を用いた安全管理ネットワークシステムの創出」(2006.10-2012.3)の国際シンポジウムです。2011年11月11-12日、福岡国際会議場にて、第1回目が盛大にJST－CRESTの協賛で開催されました。参加者の半分近くは産業界からという非常にユニークな国際会議でした。第2回目は中国の応力発光分野のリーダー



写真1：ML-3会場の外観
(奥に見える、白い船の形になっている建物)

Wang Xusheng 先生が現地主催者を務め、大成功させました。会場は、建築分野の世界的名門校 Tonji University にある、世界トップの建築家によりデザインされた著名な建築物を利用しました。今回の第3回目の会場も、香港理工大学にある世界トップデザイナーが手掛けた作品とのことです(写真1)。香港理工大学の光科学研究分野で著名な Hao 先生が現地主催者を務め、本国際会議を成功に導かれました。これまでに、この応力発光という新分野の国際会議を継続的に成功させ続けることができたのは参加者の方々と主催者の貢献によるものです。現地組織委員会の皆さまの情熱的な仕事に、徐は国際組織議長として大変感謝しております。今回の国際会議において、本領域 A02 班 伊藤肇氏の招待講演は大いに好評を博し、聴衆をワクワクさせる素晴らしい研究成果を物語調にお話頂き、本領域の非常に良い宣伝になりました。

これまでに本国際会議の開催には、産総研は共催機関として関わっており、また今回は産総研・応力発光技術コンソーシアム(略称 MLTC)との共催になっています。次回は韓国で2020年に



写真2：初日に撮ったグループ写真
(国際会議の参加者の一部)



写真3：ポスター優秀発表受賞学生との表彰撮影

開催される予定ですが、本領域とジョイントイベントができれば幸いと考えています。ご意見があればお寄せ頂ければ大変ありがたいです。

今回の国際会議の詳細内容は、下記のポスターに示された情報やホームページ (<https://www.polyu.edu.hk/ap/ML2017/>) をご参照ください。発表形式は基調講演（うち1件はA03班 徐超男）と招待講演（うち1件はA02班 伊藤肇氏）、並びに、一般講演、ポスター発表、展示となっており、理論計算や材料開発の基礎から構造体診断・バイオイメージングなどの応用に至る幅広い研究発表が行われ、懇親会等を含め、熱烈・有益な議論が繰り広げられ、参加者の交流が深まりました。（写真2、3）



写真4：応力発光法標準化検討会委員長（総括班連携・徐）による国際標準化プロセスの説明

今回の国際会議では、前の2回よりも討論範囲が拡大され、特に応力発光国際標準化の分科会が加えられました。今後は国際標準への進展が強く期待できそうです。（写真4）本領域の徐は、1回目から国際会議議長を務めており、次回の4回目（略称 ML-4）は2020年に韓国で開催され、現地主催者はKim先生が務めることが香港で決定されました。

最後に今回の国際会議のお知らせを、領域メーリングリストを利用してご案内させて頂いたことに深く感謝申し上げます。関係者の皆さま、本当にありがとうございました。

3rd International Conference on Mechanoluminescence and Novel Structural Health Diagnosis
V322, Jockey Club Innovation Tower (Core V),
The Hong Kong Polytechnic University
December 15-17, 2017

The International Forum on Mechanoluminescence (ML) and Novel Structural Health Diagnosis was first (ML-1) held in November, 2011 in Fukuoka, Japan. The conferences provided a platform focusing on ML materials, ML devices and their novel structural health diagnosis. The 3rd International Conference on Mechanoluminescence and Novel Structural Health Diagnosis (ML-3) will be held on December 15-17, 2017, Hong Kong Polytechnic University. The scientific program will be constructed by plenary, invited and oral presentations and poster presentation. The Organizing Committee invites experts and researchers to present ML-3, to discuss the latest results in fields of the following topics.

Topics

- Fundamentals, synthesis and characterizations of ML
- Stimuli responsive luminescent materials
- Structural health diagnoses
- Applications of ML based diagnoses
- Exhibition

Local Organizing Committee

Chair
Jianhua Hao, The Hong Kong Polytechnic University

Members
Bolong Huang, The Hong Kong Polytechnic University
Kin Wing Kwok, The Hong Kong Polytechnic University
Ga-ai Law, The Hong Kong Polytechnic University
Feng Wang, City University of Hong Kong
Ka-Leung Wong, Hong Kong Baptist University

International Organizing Committee

Chair
Chao-Nan Xu, The National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Japan

Members
Xusheng Wang, Tongji University, China
Gerard Mariott, University of California, Berkeley, USA
Fei Ding, Leibniz University of Hannover, Germany

Plenary Speakers

Prof. Kwok-yin Wong
The Hong Kong Polytechnic University

Prof. Philippe F. Smet
Ghent University

Prof. Chao-Nan Xu
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

Dr. Caofeng Pan
Chinese Academy of Sciences

Sponsors:
The Hong Kong Polytechnic University
AIST
MLTC

Deadline for Abstract Submission:
31 August 2017

Website:
<http://www.polyu.edu.hk/ap/ML2017/index.html>

（国）産業技術総合研究所 総括研究主幹
応力発光技術コンソーシアム（MLTC）会長
徐 超男（総括班連携研究者・A03-02 研究分担者）

ML-3 国際会議ポスター
共催：産総研・応力発光技術コンソーシアム（MLTC）

■ 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

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」の企画を進めております。2018年3月7日（領域会議最終日、於 静岡大学・静岡キャンパス）には第1回若手会企画として、豊橋技術科学大学 後藤仁志先生（A02 班 A02-04 研究代表者）にご協力頂き、コンフレックス株式会社の中山尚史氏、小畑繁昭氏のお二方（A02 班）を講師にお招きして、配座空間探索プログラム“CONFLEX”を使用した分子計算と結晶計算に関する講習会を開催致しました。

本講習会は、パソコン持込みによる実習形式で行われ、領域に所属されている先生方から研究員、学生まで、計11名の方々のご参加を頂きました。当日は、後藤先生による開会のご挨拶の後、講師の方々による講義と計算実習が展開されました。会の前半では、中山氏が分子力場計算とCONFLEXによる配座探索について、後半では、小畑氏が結晶計算とCONFLEXによる結晶構造探索について、それぞれ基礎理論から最新の情報まで幅広い内容を大変分かり易くご解説下さいました。また最後には、参加者全員が、タルトロン酸の分子力場法による構造最適化と結晶構造探索に取り組み、盛況のうちに終会となりました。参加者は皆、興味津々で、実際にソフトを動かしながら、講師陣に様々な質問を投げ掛けていました。また終会後には、「今後、結晶計算を是非研究に取り入れていきたい」といった声も挙がっており、ソフトクリスタル研究における将来的な結晶計算利用に繋がる、大変有意義な会となりました。

最後に、本講習会の開催にご尽力下さいました後藤先生、及びコンフレックス株式会社の中山様、小畑様に心より感謝申し上げます。（文責：村田）

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）



講習会の様子



■ 第2回領域会議

2018年3月5日（月）～7日（水）の3日間にわたり、本領域の第2回領域会議・研究成果発表会を静岡大学静岡キャンパスにて開催しました。会議では領域内研究者34名に加え、評価グループから徳丸克己先生、井上晴夫先生、文部科学省学術調査官 岩倉いずみ先生にもご参加いただき、今年度の研究成果について報告・討論を行いました。本領域のキックオフミーティングからおおよそ半年が経ち、各研究者が「ソフトクリスタル」の学理を確立すべくスタートアップの研究を開始する中、各班の研究代表者がグループ内の研究成果について報告を行うことに加え、参加者全員が最新のデータを持ち寄りながらポスターによる発表を行いました。各研究者の特色ある物質合成・デバイス作製技術、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。また、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。

本領域会議では、参加者が同じ宿泊先に滞在して活発に意見交換を行い、研究者間での緊密な連携関係を築くことができました。今後、新たに公募研究者の参画により多様性が増すことで、本領域から新しい研究の潮流が生まれることが大いに期待されます。最後に、本会議の開催にあたり、素晴らしい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、A03班 山中正道先生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（龍谷大理工，A03 班）

新学術領域研究「ソフトクリスタル」第2回領域会議 プログラム

日時： 2018年3月5日（月）～3月7日（水）

会場： 静岡大学静岡キャンパス、中島屋グランドホテル

3月5日（月）

17:30～19:00 領域研究者によるポスター発表・討論

19:00～21:00 意見交換会・自由討論

3月6日（火）

9:00～12:00 領域会議

研究成果発表および討論 (I)

13:00～13:10 「はじめに」 領域代表 加藤 昌子（北大院理）

13:10～13:40 A01-01「発光性スマートソフトクリスタルの環境応答制御と機能化」

A01 班 加藤 昌子（北大院理）

13:40～14:10 A01-02「ソフトクリスタルの熱機械的評価手法ならびに制御手法の開拓」

A01 班 高見澤 聡（横浜市大院生命ナノ）

14:10～14:40 A01-03「ケイ素—ケイ素結合の特性を利用した外部応答性ソフトクリスタルの開発」

A01 班 山野井 慶徳（東大院理）

14:40～15:00 休憩

15:00～15:30 A02-01「ドミノ型相転移ソフトクリスタルの機構解明と新機能創成」

A02 班 伊藤 肇（北大院工）

- 15:30 ~ 16:00 A02-02 「ソフトクリスタル化学発光系の創製と刺激応答機能の時空間制御」
A02 班 平野 誉（電通大院情報理工）
- 16:00 ~ 16:30 A02-03 「X 線分子動画撮影法を用いたソフトクリスタルにおける外場応答過程の観測」
A02 班 佐藤 文菜（自治医大医）
- 16:30 ~ 17:00 A02-04 「金属錯体の結晶ポテンシャルの開発と多形転移現象のメカニズム解析」
A02 班 後藤 仁志（豊橋技科大院工）
- 18:15 ~ 20:15 意見交換会・自由討論

3月7日（水）

研究成果発表および討論 (II)

- 9:00 ~ 9:30 A03-01 「ソフトクリスタル準安定状態創製技術の開発と相転移現象の解明」
A03 班 石井 和之（東大生産研）
- 9:30 ~ 10:00 A03-02 「ソフトクリスタルの界面制御による光物性開拓」
A03 班 長谷川 美貴（青山学院大理工）
- 10:00 ~ 10:30 A03-03 「ソフトフォトリソグラフィクリスタルの創製」
A03 班 龔 劍萍（北大院先端生命）
- 10:30 ~ 11:00 A03-04 「らせん生体高分子組織化ソフトクリスタルの創製と革新的光・電子機能素子開発」
A03 班 小林 範久（千葉大院工）
- 11:00 ~ 11:30 講評



ポスター発表の様子



ポスター発表の様子



班会議の様子



研究成果発表の様子（加藤昌子 領域代表）



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 ならびに領域会議について

日 時： 2018年5月25日（金）～26日（土）

場 所： 北海道大学フロンティア応用科学研究棟

日 程：

ー 5月25日

10:00 - 12:00 第1回ソフトクリスタル物性解明研究グループ会議
(理論・計算・測定系研究者など)

12:00 - 13:00 第3回総括班会議（総括班メンバー、調査官）

14:00 - 17:00 第2回公開シンポジウム（領域の進捗報告）
〔プログラム〕

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（東大生研）

16:00 - 16:40 ソフトクリスタル講演会
「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（NIMS）

16:40 - 17:00 講評（評価者から）

18:30 - 意見交換会

ー 5月26日（領域全体会議）

8:50 - 11:00 計画班各グループ研究報告

11:00 - 11:10 講評

11:10 - 11:55 公募班ポスター発表前半

11:55 - 12:45 意見交換会

12:45 - 13:30 公募班ポスター発表後半



■ 新学術領域研究「ソフトクリスタル」第2回若手会

「ソフトクリスタル・インキュベーションミーティング」開催概要

「ソフトクリスタル」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。

今回は、若手研究者個々人の知識を深めるとともに、共同研究の契機・連携の礎とすることを目的とし、「ソフトクリスタル・インキュベーションミーティング」と題して計画班・公募班の若手研究者の顔合わせを踏まえた講演会を行います。皆さまお誘い合わせの上ご参加いただければと存じます。

日 時： 2018 年 5 月 24 日（木）15 時から
場 所： 北海道大学フロンティア応用科学研究棟 2 階セミナー室 2
参 加 費： 無料
対 象： 領域に所属する若手研究者
若手研究者間の交流・連携を目的とした講演会

内 容：

プログラム：

15:00 - 15:05 開会挨拶
15:05 - 15:25 招待講演 関 朋宏 先生（北大院工）
15:25 - 15:45 招待講演 田代 省平 先生（東大院理）
(休憩)
16:00 - 17:00 参加者全員による研究紹介（ショートプレゼンテーション）
17:10 - 17:45 フリーディスカッション
(移動)
18:30 - 意見交換会

参加ご希望の方は、4/27（金）までにメールにてお知らせください。どうぞよろしくお願い申し上げます。

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
関 朋宏 (A02 班)・村田 慧 (A03 班)・吉田 将己 (A01 班)
連絡先：吉田 将己 (myoshida@sci.hokudai.ac.jp)



The 1st International Symposium on Soft Crystals (The 43rd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2018) のプレシンポジウム) を開催します

The 1st International Symposium on Soft Crystals
(The 43rd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2018) のプレシンポジウム)

会 場： 仙台国際センター
(〒 980-0856 仙台市青葉区青葉山無番地)
日 程： 2018 年 7 月 30 日 (月)
主催： 文部科学省科学研究費助成事業 新学術領域研究 ソフトクリスタル
共催： 公益社団法人 日本化学会
URL： <https://www.softcrystal.net/sympo201807/>

Program

8:50-9:05	Introduction of Soft Crystals Prof. Masako Kato, Hokkaido University
9:05-9:35	Development of Soft Crystals through molecular design & synthesis Prof. Masako Kato, Hokkaido University
9:35-10:05	Development of Soft Crystals with novel structure & morphology Prof. Hajime Ito, Hokkaido University
10:05-10:35	Development of Soft Crystals with superior physical properties & functions Prof. Kazuyuki Ishii, The University of Tokyo
10:35-10:50	Coffee Break
10:50-11:20	From Simple Discrete Metal Complexes to Supramolecular Assembly and Nanostructures Prof. Vivian W.-W. Yam, University of Hong Kong
11:20-11:50	Molecular Tectonics: from networks of molecules to networks of crystals Prof. Mir Wais Hosseini, University of Strasbourg
11:50-12:00	Concluding Remarks Prof. Peter Ford, University of California Santa Barbara



昇任・着任のご挨拶

- ・ A02-03 研究代表者 佐藤文菜先生が、2018 年 1 月 1 日付で自治医科大学 医学部 生理学講座 生物物理学部門の講師にご就任されました。
- ・ A03-02 長谷川美貴グループの石井あゆみ氏が、JST さきがけ「光の極限制御・積極利用と新分野開拓（3期生：29年度生）」に採択されました。
- ・ A03-02 長谷川美貴グループの石井あゆみ氏が、2018 年4 月1 日付で桐蔭横浜大学特任講師にご就任されました。
- ・ A03-02 長谷川美貴グループの尾形周平氏が、2018 年4 月1 日付で青山学院大学理工学部の助手にご就任されました。



公益社団法人日本化学会優秀ポスター発表賞

2017 年 11 月 17 日受賞

尾形周平 (D2) 長谷川美貴研究室

Water-soluble lanthanide complexes with a helicate π -skeleton for strong luminescence in a wide pH region

菅野修平 (M2) 長谷川美貴研究室

鎖状成長させたヘリカルな希土類錯体集合体の発光特性

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)

2017 年 10 月 17 日～ 19 日

平成 29 年度東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻 修士論文発表会 優秀賞

2018 年 2 月 6 日受賞

黒羽みずき (M2) 石井和之研究室

フタロシアニンの会合体形成時における機械的回転の効果

時間分解赤外振動分光を用いた機能性物質の動的構造解析

恩田 健

九州大学大学院理学研究院・教授
(A03-01 研究分担者)



各種機能性物質における機能の発現は、その構成分子および結晶構造と密接に関わっています。そのため X 線回折や NMR などを用いた構造解析は、新しい機能性物質の開発に必須となっています。しかしこれらは定常状態における情報であり、光励起下、電場印加下のように実際に機能性物質が動作している状態の構造とは必ずしも一致しません。そこで機能と構造との関係をより正確に知るには、動作環境下における構造解析が必要となります。しかし現在そのような測定が可能な汎用的な手段はありません。このような観点から我々のグループでは新しい時間分解赤外振動分光 (TR-IR) 装置を開発し、各種機能性物質の実時間その場観測を可能にする研究を行っています。

赤外振動スペクトルは、分子の指紋とも呼ばれるように分子構造に非常に敏感な分析手段です。また純粋に光学的な測定であるため十分な時間分解能をもち、なおかつ非破壊でその場観測が可能という特徴を持ちます。その一方で感度の低さや環境による強い赤外吸収、困難なスペクトル解析などからこれまであまり普及していませんでした。我々はこのような問題点を解決し、これまで TR-IR の対象となっていなかった多くの機能性物質の動的構造解析を行っています。具体的には、粉体触媒反応^[1]、機能性単分子膜^[2]、導電性分子結晶の光誘起相転移^[3]、金属錯体における光増感や光触媒過程^[4]、光活性液晶^[5]などがあげられます。このような多彩な形状、状態における動的構造解析の経験は、新しい物質系であるソフトクリスタルの動的構造解析にも大いに役に立つと考えています。

[1] K. Onda, et al. *J. Phys. Chem. B*, 107, 11391-11396 (2003). DOI: [10.1021/jp030047h](https://doi.org/10.1021/jp030047h).

[2] H. Oda, et al. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 86, 1035-1040 (2013). DOI: [10.1246/bcsj.20130137](https://doi.org/10.1246/bcsj.20130137).

[3] K. Onda, et al. *Acc. Chem. Res.* 47, 3494-3503 (2014). DOI: [10.1021/ar500257b](https://doi.org/10.1021/ar500257b).

[4] T. Mukuta, et al. *ChemistrySelect*, 1, 2802-2807 (2016). DOI: [10.1002/slct.201600747](https://doi.org/10.1002/slct.201600747).

[5] M. Hada, et al. *J. Am. Chem. Soc.* 139, 15792-15800 (2017). DOI: [10.1021/jacs.7b08021](https://doi.org/10.1021/jacs.7b08021).

白金(II) ジエチニルフェナントロリン有機金属錯体系を用いたAIE(凝集誘起発光)とベイポクロミズム

塩塚 理仁

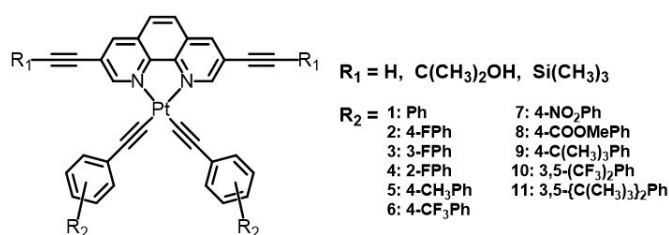
名古屋工業大学大学院工学研究科・准教授
(A01-01 研究分担者)



金属錯体の発光、特に重金属イオンの効果については、溶液状態における発光現象に関する知見を元に、かなり機構解明が進んできました。しかし、固体や薄膜状態における発光や様々な凝集系クロミズム現象の発現機構に関する知見は未だ乏しく、現在も多方面の研究領域で注目され研究が進められている分野です。その中でも、白金(II)錯体のりん光発光は、有機EL研究との関連から、他の金属錯体系と比較して多くの研究成果が報告されています。

私の研究グループが特に興味を持ち進めている研究の一つが、白金(II)錯体の固体発光における強発光機構の解明とベイポクロミズム等の各種クロミズム現象を利用したVOC(揮発性有機化合物)センシングに関する研究です。我々が新規に合成した様々なエチニルアリル配位子を二つ持つ白金(II)ジエチニルフェナントロリン有機金属錯体は、その分子構造として高い平面性を有しており、ジエチニルフェナントロリンとアリルエチニルの両方に対して置換基による電子的及び立体的効果を導入できる錯体系です。この錯体設計が、我々の白金(II)錯体系においてAIE(凝集誘起発光)や選択的なVOCセンシングを可能とするベイポクロミズム特性を誘起すると考えています。

これまで右に示す3種のジエチニルフェナントロリン配位子と11種のアリルエチニル配位子から構成された33種の白金錯体¹⁾を合成し、固体発光測定及びVOCとして多くの有機溶媒を用いたベイポクロミズム実験を行ってきました。右図には非常に多彩な固相状態における色調変化や発光特性を示しておりますが、凝集構造との相関について現在研究を進めております。



White light											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
H											
OH											
TMS											
UV light											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
H											
OH											
TMS											

1) M. Shiotsuka, T. Asano, Y. Kuroono, R. Ono, R. Kawabe, *J. Organomet. Chem.* **851**, 1-8 (2017)
DOI: [10.1016/j.jorganchem.2017.09.009](https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2017.09.009).

■ 機械的刺激による単結晶－単結晶相転移と溶媒暴露による逆・単結晶－単結晶相転移

関 朋宏

北海道大学大学院工学研究院・助教
(A02-02 研究分担者)



単結晶－単結晶相転移は、相転移の前後で単結晶性が保持される必要があり、比較的珍しい現象です。しかし、相転移前後の分子配列がX線構造解析によって詳細に決定可能であるという魅力的な特徴を持ちます。相転移を誘起するために、温度変化や溶媒蒸気への暴露が典型的に利用されています。我々は以前、ある芳香族金イソシアニド錯体が、「機械的刺激」に誘起され単結晶－単結晶相転移を示し、発光色が切り替わることを世界で初めて報告しました^[1]。分子性結晶に対し機械的刺激を与えると、結晶中の分子の配列は乱雑化する傾向にあり、単結晶－単結晶相転移の進行は極めて珍しいといえます。一方で、相転移の結果得られる単結晶 β を、元の単結晶 α へと逆相転移させることは実現されていませんでした。我々は最近、機械的刺激によって単結晶－単結晶相転移($\alpha \rightarrow \beta$)を示した後、その結晶を溶媒蒸気に暴露することで元の結晶相への逆相転移($\beta \rightarrow \alpha$)を示す金錯体を新たに発見しました^[2]。この金錯体は再結晶により、緑色に発光する単結晶 α を与えます(下図左)。MeOH蒸気下において、単結晶に対して切断することで機械的刺激を与えると、発光色が徐々に橙色に変化し、最終的に単結晶 β が得られました(下図中央)。 α と β の単結晶X線構造解析により、機械的刺激に誘起され単結晶－単結晶相転移($\alpha \rightarrow \beta$)が進行したことを明らかにしました。さらに単結晶 β を密閉容器内で高濃度のMeOHに暴露すると、発光色が元の緑色へと変化しました(下図右)。X線構造解析により、得られた結晶は α と同じ単結晶構造を有することが明らかとなり、外部刺激により誘起される可逆的な逆相転移($\beta \rightarrow \alpha$)を初めて達成しました^[2]。



[1] 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)

[2] M. Jin, T. Sumitani, H. Sato, T. Seki, H. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* 140 (8), 2875–2879 (2018).

[DOI: 10.1021/jacs.7b12455](https://doi.org/10.1021/jacs.7b12455)

新学術領域「ソフトクリスタル」ニュースレター

第3号 平成30年4月28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.