

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.5

November, 2018



SOFT CRYSTAL TODAY

ソフトクリスタルと分子機能化 (石井 和之)	1
ソフトフォトリソグラフィの異方的変形 (龔 劍萍)	3

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

REPORT

第7回先端配位化学国際ミニシンポジウム	
ーソフトクリスタルサテライトシンポジウム	12
第30回配位化合物の光化学討論会	14
The 1st International Symposium on Soft Crystals (ICCC2018 Pre-Symposium) 報告	15
ICCCセッション報告	17
平成30年度ソフトクリスタル領域会議 ①	19
The 13th International Meeting on Electrochromism (IME-13) 開催報告	21

FRONTIER

発光性マンガン (II) ソフトクリスタルの創製と 過渡吸収分光 (末延 知義)	23
クロロフィルの自己集合体による 光機能性ソフトクリスタルの創製 (宮武 智弘)	24
応力発光性ソフトクリスタル (徐 超男)	25

■ ソフトクリスタルと分子機能化

石井 和之

東京大学生産技術研究所・教授

(A03 班 班長・A03-01 研究代表者)



【近年の分子科学技術の発展】 まずは、図1をご覧ください。図1は、CAS (Chemical Abstracts Service) に登録された件数の推移を示しています。2000年までに3千万件程度だった登録数は、2000年以降のみで1億件を越えていました。これは、合成・分離精製技術の発展により、数多くの分子が新規に合成されていることを間接的に示しています。他方、これらの物性測定法や量子化学計算も大きく進展してきています。原子レベルで精密に性質を制御できる分子の利点を鑑みると、指数関数的な発展を遂げているこれら物質群を積極的に機能・技術へ具現化することは、今後の科学技術における最重要課題の一つと言えるでしょう。

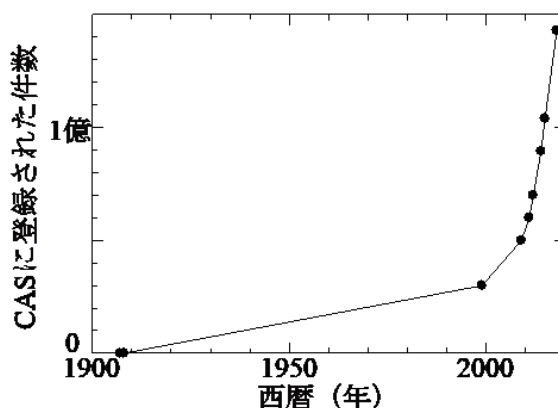


図1、CASに登録された件数の推移
(化学情報協会のHPを元に作成)

【分子機能化における分子性結晶の位置付け】 有機化合物や金属錯体の科学の多くは、我々の身の回りにほとんど存在しない有機溶媒中で発展してきています。しかし、これらの分子を積極的に“使える技術”へ昇華させていく際には、固体において機能させることが極めて重要です。この際、分子の結晶化は固体化における最も有効な方法の一つとして挙げられますが、多様な分子間相互作用のために様々な結晶多形を生じてしまうことは、サイエンスとしての奥深さとともに、機能設計の難しさも示しています。例えば、近赤外光活性な光伝導体としてレーザープリンター等に実用されているオキソチタニウムフタロシアニン (OTiPc) の結晶には、幾つかの結晶多形が存在し、電子吸収帯のブロード化と長波長シフト及び光伝導性等はその結晶構造に強く依存することが知られています。その電子構造解明は、実用化が進むにつれ、当時、社会的に強く要請されていました。筆者らは、15年ほど前に、OTiPc結晶に関する理論的な研究(励起子相互作用、電荷移動相互作用、分子歪み等を考慮して、実験結果を再現)を行い、新規機能性結晶作製への指針を得ています[1]。この際、分子性結晶には、①分子内における強い原子間相互作用と②分子間における無視できない中間的な原子間相互作用が混在しているため、取り扱いが難しいことを感じるとともに、“ここにサイエンスの秘境がある”とも考えました。そういった観点から、分子性結晶の構造予測計算、結晶多形間の相転移挙動の解明、機能化などを対象とする本新学術領域研究「ソフトクリスタル」は現代科学のフロンティアであり、本領域を推進することで、今後

の分子科学分野を 10 年リードできると考えています。

【ソフトクリスタルという着想】 着想の経緯も記述しておきます。2016 年 7 月に会議の場を設けたことが事の発端でした。金属錯体の光機能を中心とした新しい分野開拓について議論していた際、分子性結晶において、領域代表 加藤昌子先生のバイポクロミズム、A02 班 班長 伊藤肇先生の結晶ドミノ倒し現象などの面白い現象が見つかったことが話題となりました。筆者自身も A01 班 研究分担者 務台俊樹先生のメカノクロミズム現象は知っていたので、これらの点が線・面でつながり、“ここには一つの領域がある”という認識に至りました。ここでネーミングは重要ですが、総括班 研究協力者、公募班 研究代表者である長谷川靖哉先生が、「液晶ではない柔らかい結晶なんですよ。うーん。ソフトクリスタルでどうですか。」と発言しました。これが、「ソフトクリスタル」というキーワードにより、科学の新たな側面が切り拓かれはじめた瞬間です。

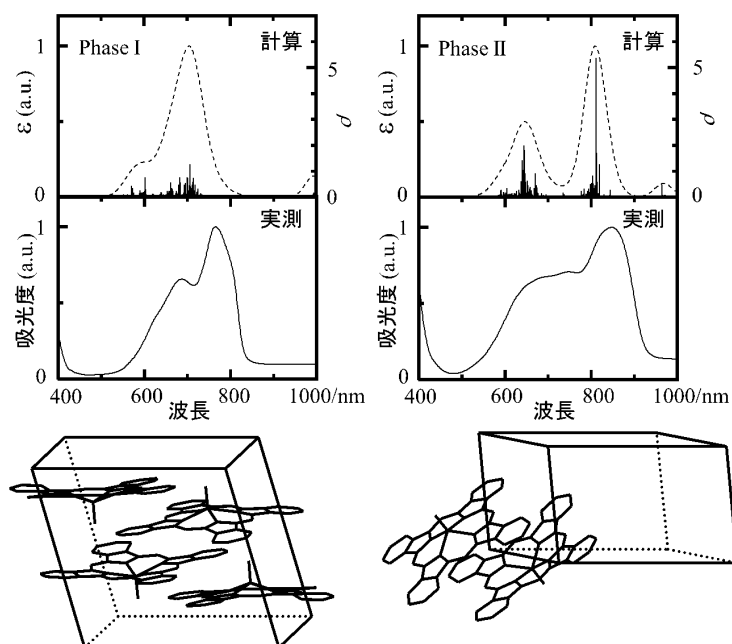


図 2、OTiPc 結晶 I 相、II 相の電子吸収スペクトル（実線）と計算スペクトル（破線）[1]。計算スペクトル中の棒線は電荷移動性 ρ を示す。

[1] K. Nakai, K. Ishii, N. Kobayashi, H. Yonehara, C. Pac, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 9749-9755 (2003). DOI: [10.1021/jp035533j](https://doi.org/10.1021/jp035533j)

■ ソフトフォトリックゲルの異方的変形

龔 劍萍

北海道大学大学院先端生命科学研究院・教授
(A03-03 研究代表者)



新学術領域研究「ソフトクリスタル」では、主に様々な分子性ソフト結晶の創製やその機能開拓を目標にしていますが、我々のグループはソフトマターの代表的物質である高分子ゲルにフォトリッククリスタル構造を導入し、その機能開拓を目標にしています。そのために、我々は二分子膜に着目しました。二分子膜は界面活性剤がシート状に集積したものであり、柔軟性・動的構造・制御された物質透過能などの特徴的な性質と機能を有し、細胞膜などとして生体内で極めて重要な役割を果たしています。細胞の分裂・仮足の伸展などのダイナミックな挙動、リポソームによる物質輸送などは、上記の二分子膜の性質無しでは到底実現できません。このような二分子膜からなるフォトリッククリスタル構造をゲルに導入することで、秩序構造を持たない従来のゲルとは全く異なる新奇な機能の発現が期待できます。我々の研究グループは一軸配向したラメラ二分子膜が数百 nm の間隔で埋め込まれたシート状ゲルの創製に成功しています。このゲルは、モノドメインラメラ構造由来の極めて一様かつ美しい構造色を示し、その構造色は外部刺激（圧力、温度、pH など）で赤～青まで制御できます。最近、ラメラ相が筒状に配列した紐状ゲルの創製にも成功しています。これらのゲルは従来のゲルと全く異なり、極めて特異な膨潤・変形・物質拡散挙動を示すことから大変興味深いものです。[1-3]

1. シート状ゲルの一次元膨潤と二次元拡散

ラメラ相が積層したシート状ソフトフォトリックゲルを純水に浸漬させると、シートの端から膨潤していく様子が構造色の変化から観察されます (Fig. 1)。これは、ゲル内部で水が二次元拡

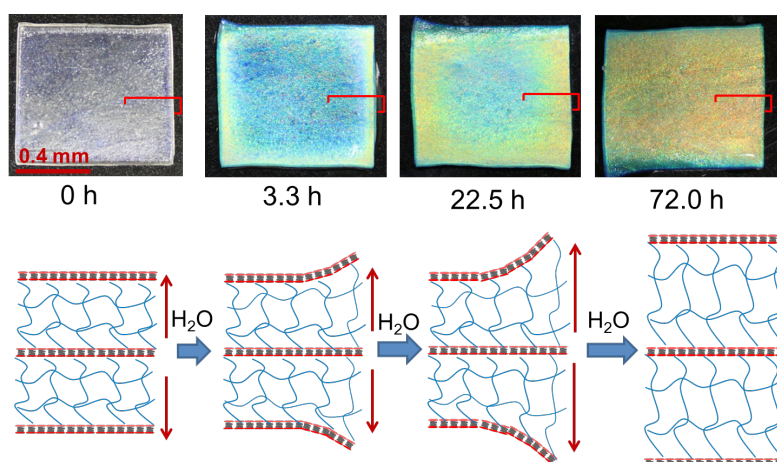


Figure 1. 1-Dimensional swelling of the sheet-shape soft photonic gel. The red shift of color indicates the swelling of the gel in thickness.

散していることに対応します。また、本ゲルはシートと垂直方向のみに膨潤する、すなわち一次元膨潤挙動を示します。

2. 紐状ゲルの筋肉様膨潤と一次元拡散

ラメラ相が筒状に配列した紐状ソフトフォトリックゲルを純水に浸漬させると、興味深いことに、直径と体積が増大して長さが縮むという、筋肉様の膨潤挙動が見られます (Fig. 2)。この挙動は可逆的であり、膨潤した状態のゲルを 15wt% PEG 水溶液に浸して脱水させると、直径は縮んで長さは増大し、再び元の形状を取り戻します。また、このゲル内に色素の一種であるメチレンブルーを担持させ、PEG 水溶液中にゲルを浸漬させて色素の拡散挙動を観察したところ、軸方向への拡散は自由であるが、直径方向への（二分子膜を介した）拡散は極めて遅いという一次元拡散挙動を示すことがわかりました。

上記 2 種のゲルの特異な膨潤挙動は、水を等方的に透過できる PAAM ゲルと、水を透過できない異方的な PDGI 二分子膜との兼ね合いを考えることで統一的に説明できます。二分子膜が変形する時、膜の形状変化は自由ですが、膜面積の変化は分子のパッキングを乱すためにエネルギー的に不利です。従って、シート状ゲルの膨潤時は、ラメラ層の膜面積が広がらないよう、ゲルは膜と垂直方向のみに膨潤します。また紐状ゲルの膨潤時は、軸方向に膨潤した分、長さ方向には縮むことで、ラメラ層膜面積の拡大を抑えています。また低次元拡散挙動については、シート状、または筒状の二分子膜が水やメチレンブルーの拡散を阻害することから説明出来ます。

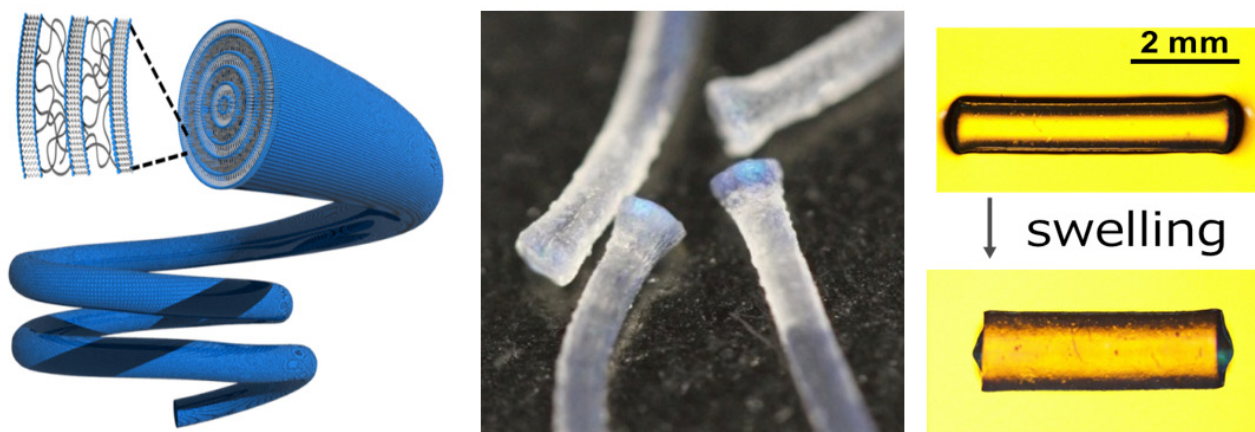


Figure 2. Anisotropic swelling of cord-like soft photonic hydrogel. Left: illustration of the multi-layer structure of cord-like photonic gel; middle: photo image to show swelling from the ends of the gel; right: photo image to show shrinking in length but swelling in radius.

- [1] K. Mito, M. A. Haque, T. Nakajima, M. Uchiumi, T. Kurokawa, T. Nonoyama, J. P. Gong, *Polymer*, **128**, 373-378 (2017). DOI: [10.1016/j.polymer.2017.01.038](https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.01.038)
- [2] M. Ilyas, M. A. Haque, Y.-F. 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)
- [3] M. A. Haque, K. Mito, T. Kurokawa, T. Nakajima, T. Nonoyama, M. Ilyas, J. P. Gong, *ACS Omega*, **3** (1), 55-62 (2018). DOI: [10.1021/acsomega.7b01443](https://doi.org/10.1021/acsomega.7b01443)

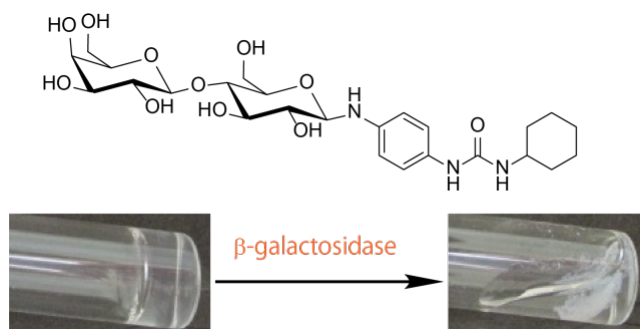
A03 班 山中正道准教授の論文が Chemical Communications 誌に掲載され Inside Back Cover に採択されました

Enzymatic Hydrolysis-induced Degradation of a Lactose-coupled Supramolecular Hydrogel

S. Akama, T. Maki and M. Yamanaka

Chem. Commun., 2018, 54(64), 8814-8817. DOI: [10.1039/C8CC04727H](https://doi.org/10.1039/C8CC04727H)

低分子量の有機分子が、自己集合することで形成する超分子ゲルは、柔軟性と設計性に優れ、次世代の機能性材料候補として注目されています。今回、市販の化合物より僅か二工程で合成できる両親媒性分子が、超分子ゲルを形成することを見出しました。さらに形成した超分子ゲルが、酵素応答性を有し、二糖部位の加水分解反応によりゲルから溶液へと変化することも見出しました。

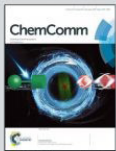


Showing work from Masamichi Yamanaka's laboratory,
Department of Chemistry, Shizuoka University, Japan.
Image designed and illustrated by Mizuho Abe.

Enzymatic hydrolysis-induced degradation of a
lactose-coupled supramolecular hydrogel

A conjugate of hydrophilic lactose and hydrophobic ureide
derivative functions as a low-molecular-weight hydrogelator.
The resulting supramolecular hydrogel shows gel-to-sol
phase transition induced by enzymatic hydrolysis.

As featured in:



See Masamichi Yamanaka et al.,
Chem. Commun., 2018, 54, 8814.



rsc.li/chemcomm
Registered charity number: 207890

A01 班 加藤 昌子教授の論文が Dalton Trans に掲載され Back Cover に採択されました

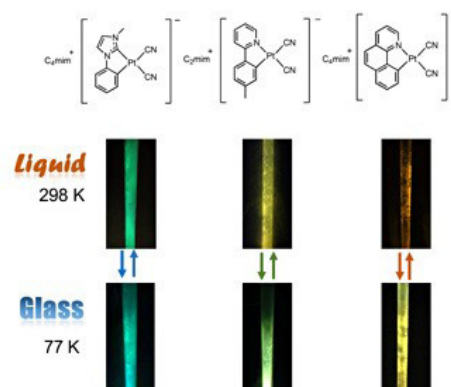
Luminescent ionic liquids based on cyclometalated platinum(II) complexes exhibiting thermochromic behaviour in different colour regions

T. Ogawa, W. M. C. Sameera, M. Yoshida, A. Kobayashi and M. Kato

Dalton Trans., 2018, 47, 5589-5594 DOI: [10.1039/C8DT00651B](https://doi.org/10.1039/C8DT00651B)

多彩な色でサーモクロミック発光を示す白金（II）錯体イオン液体

集積状態に応じて発光を変えるアニオン性のシクロメタレート型白金 (II) 錯体群を用いて、発光性のイオン液体を合成しました。これらはシクロメタレート型配位子の種類によって異なる波長領域で発光を示すとともに、いずれも単核と集積状態との間のエネルギー移動に由来すると考えられるサーモクロミズムを示しました。その結果、液体状態の化合物を用いて青色からオレンジ色までの多彩な発光色を発現することができました。



Showcasing research from the M. Kato lab at Hokkaido University, Sapporo, Japan.

Luminescent ionic liquids based on cyclometalated platinum(II) complexes exhibiting thermochromic behaviour in different colour regions

Luminescent ionic liquids, based on anionic Pt(II) complexes, are developed. Depending on the cyclometalating ligands used, they exhibit thermochromic luminescence with different colour. The chromic properties emerge through the self-assembling character of the square-planar Pt(II) complexes.

As featured in:

Dalton Transactions

See Masako Kato et al., *Dalton Trans.*, 2018, 47, 5589.

ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY

rsc.li/dalton

Registered charity number: 207890

A01 班 加藤 昌子教授の論文が Crystal Growth & Design に掲載されました

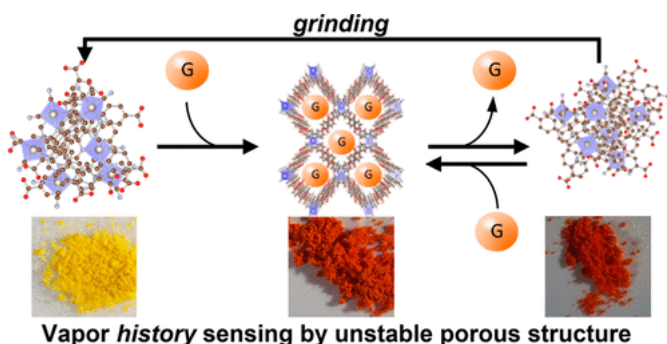
Crystal Engineering of Vapochromic Porous Crystals Composed of Pt(II)-Diimine Luminophores for Vapor-History Sensors

Y. Shigeta, A. Kobayashi, M. Yoshida, and M. Kato

Cryst. Growth Des., 2018, 18(6), 3419-3427 DOI: [10.1021/acs.cgd.8b00130](https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b00130)

細孔径を拡張した白金 (II) 錯体結晶の蒸気吸着履歴記録能

蒸気分子が脱離しても安定に存在可能な多孔質構造を有する白金 (II) 錯体の色による蒸気吸着履歴記録能について、その性質の拡張性を検討すべく、細孔径を拡張した白金 (II) 錯体を合成しました。その結果、多孔質構造は蒸気分子の脱離に伴い崩壊してしまう一方、その色は構造の崩壊前後で変化しなかったことから、蒸気吸着履歴記録能は保持されている事が明らかとなりました。この挙動は、多孔質構造の崩壊が起こっても一部で白金間相互作用が保持されているためのもと考えられます。



A01 班 高見澤 聡教授の論文が Angew. Chem. Int. Ed に掲載され Cover Picture に採択されました

Versatile Ferroelastic Deformability in an Organic Single Crystal by Twinning about a Molecular Zone Axis
Emile R. Engel, Satoshi Takamizawa

Angew. Chem. Int. Ed., 2018, 57(37), 11823-12175 DOI: [10.1002/anie.201803097](https://doi.org/10.1002/anie.201803097)

1,4- ジエトキシベンゼン単結晶で晶帯多重双晶機構による強弾性的な自由度の高い変形性を見出しました。単結晶性を保持しつつ高い自由変形性を許す新しい固体変形機構を実験的に明らかにしました。



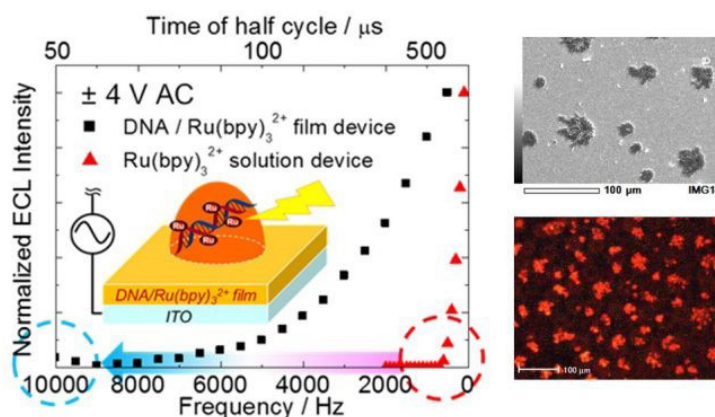
A03 班 小林 範久教授の論文が Scientific Reports に掲載されました

Ultrafast Response in AC-Driven Electrochemiluminescent Cell Using Electrochemically Active DNA/Ru(bpy)₃²⁺ Hybrid Film with Mesoscopic Structures

S. Tsuneyasu, R. Takahashi, H. Minami, K. Nakamura, and N. Kobayashi

Scientific Reports, 2017, 7, 8525. DOI: [10.1038/s41598-017-09123-2](https://doi.org/10.1038/s41598-017-09123-2)

一般的に交流駆動による電気化学発光 (AC-ECL) の応答速度は数ミリ秒程度であることが知られています。本論文では、様々な機能性分子と複合可能な DNA 膜中へのルテニウム (II) 錯体の複合化とその電気化学特性を検討しました。その結果、サブミリ秒以下という従来系では到底達成できなかった AC-ECL の大幅な高速応答化を実現しました。DNA 膜中にルテニウム (II) 錯体を導入することで、電気化学応答を有するマイクロメートルレベルの凝集体が形成され、それらが微小電極のように機能することで、AC-ECL の高速応答化がなされたと考えられます。



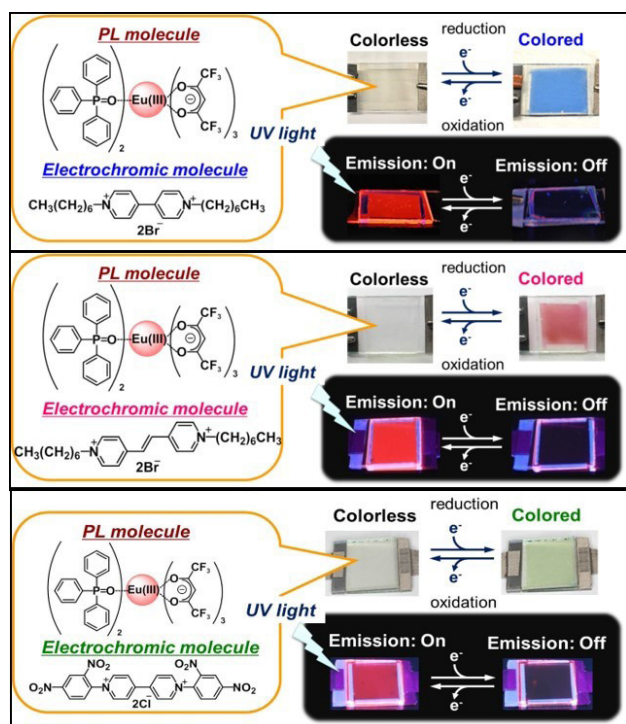
A03 班 小林 範久教授の論文が Phys. Chem. Chem. Phys. に掲載され Inside Front Cover に採用されました

Red luminescence control of Eu(III) complexes by utilizing the multi-colored electrochromism of viologen derivatives

K. Kanazawa, Y. Komiya, K. Nakamura, and N. Kobayashi

Phys. Chem. Chem. Phys., 2017, 19, 16979-16988 DOI: [10.1039/C6CP08528H](https://doi.org/10.1039/C6CP08528H)

電気化学的な刺激によって複数の光物性を協奏的に制御できる高次刺激応答性光機能材料・素子は、新規な調光システムへの応用が期待されています。我々はこれまで、電気化学的な刺激によって吸収を変化させるエレクトロクロミック（EC）分子と発光性分子の複合系において、EC 反応による吸収変化に誘起される分子間エネルギー移動によって発光分子発光も協奏的に制御する研究を行ってきました。本論文では、シアン、マゼンタ、グリーンに着色する複数のビオロゲン誘導体の EC 反応を用いて、ユーロピウム錯体の赤色発光を電気化学的に制御しました。EC 吸収帯の違いによる発光制御効率への影響を、分子間エネルギー移動の観点から議論しています。



A03 班 小林 範久教授の論文が Journal of Materials Chemistry C に掲載されました

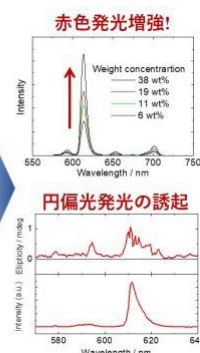
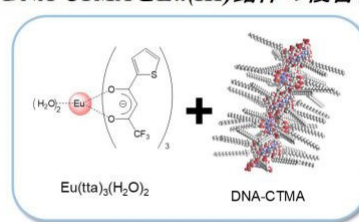
Enhanced red emissions of europium(III) chelates in DNA-CTMA complexes

K. Nakamura, H. Minami, A. Sagara, N. Itamoto, and N. Kobayashi

J. Mater. Chem. C, 2018, 6, 4516-4522 DOI: [10.1039/C8TC00255J](https://doi.org/10.1039/C8TC00255J)

近年、DNA と種々の物質を組み合わせ、新しい光・電子材料へ応用を進める研究が盛んにおこなわれています。本研究では、鮭の白子由来の DNA と界面活性剤 CTMA の複合体に、強い赤色の発光を示すことで知られるユーロピウム錯体を作用させました。その結果、ユーロピウム錯体が DNA-CTMA 複合体中に取り込まれ、発光特性が大きく向上するとともに、DNA の構造に起因した円偏光発光を示すことが明らかとなりました。

DNA-CTMA と Eu(III) 錯体の複合化



A03 班 石井和之教授の論文が “Top 10 in Biochemistry and Molecular Biology” に選出されました

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

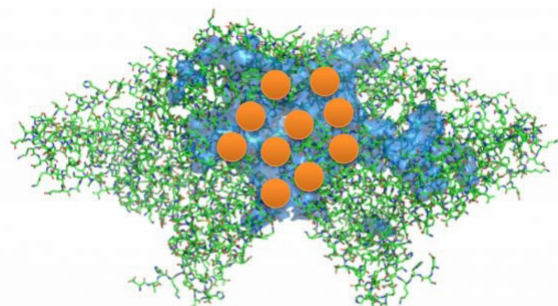
T. Yokoi, T. Otani, and K. Ishii

Scientific Reports, 2018, Vol. 8, Article number: 1560. DOI: [10.1038/s41598-018-19762-8](https://doi.org/10.1038/s41598-018-19762-8)

掲載サイト: <https://www.nature.com/collections/hwgkbnxhw>

プレスリリース

- ・日本経済新聞（電子版）
報道日 2018 年 1 月 24 日
- ・日本産業新聞（朝刊）
報道日 2018 年 1 月 29 日



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

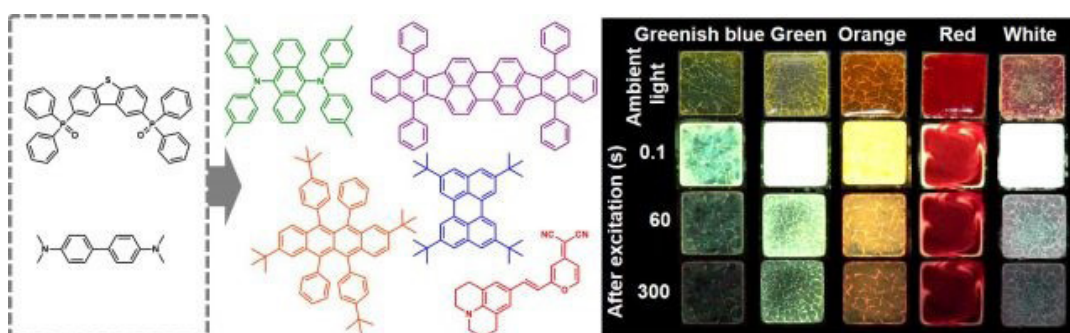
A02 班 嘉部量太助教の論文が Advanced Materials に掲載され Frontispiece に採択されました

Wide-Range Tuning and Enhancement of Organic Long-Persistent Luminescence Using Emitter Dopants

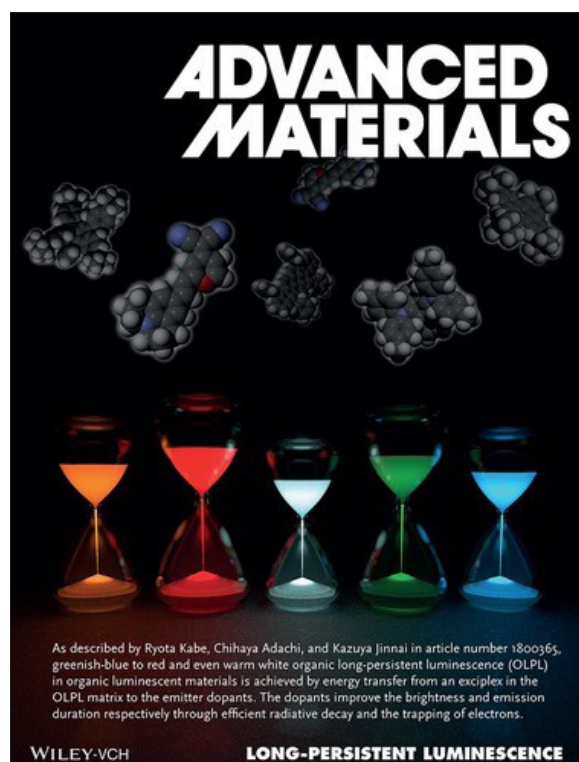
K. Jinnai, R. Kabe and C. Adachi

Adv. Mater., 2018, 30, 1800365 [DOI: 10.1002/adma.201800365](https://doi.org/10.1002/adma.201800365)

発光添加剤による有機蓄光の広範囲効率化



有機蓄光システムに少量の蛍光材料を添加することで、フェルスター型エネルギー移動によって発光色の制御を実現した。添加する蛍光材料によって緑青色から赤色までの有機蓄光を実現した上、複数の蛍光添加材料を加えることでは白色有機蓄光を実現した。また高い発光量子収率を持つ蛍光添加材料によって発光持続時間は6倍向上した。





■ 第7回先端配位化学国際ミニシンポジウム —ソフトクリスタルサテライトシンポジウム

The 7th International Mini-symposium on Advanced Coordination Chemistry:
Satellite Symposium on Soft Crystals

Organizers: Miki Hasegawa (A03),
Mir Wais Hosseini (Advisory board)
and Hitoshi Goto (A02)

On the beautiful day in Strasbourg, 5th July 2018, the symposium “Soft Crystals” was held at the University of Strasbourg, at the faculty of chemistry.

We invited ten speakers from France, Germany, Belgium and Japan, including one Plenary lecture of Prof. Kazuhiko Saigo (JSPS Strasbourg Office and University of Tokyo). The hall was mostly occupied by over 60 participants. Prof. Yoichi Nakatani, Ms. Chihiro Saiki and Mr. Yosuke Shioi from JSPS, Strasbourg Office were also in the audience and supported this symposium. Exciting talks were presented during the day, followed by fruitful discussions for the future of science and chemistry, and leading to some potential collaborations.

As an Open Sesame, Prof. Miki Hasegawa (A03) indicated the aim of this symposium.

Prof. Kazuhiko Saigo, (University of Tokyo), in a Plenary talk, provided an overview of the world of fascinating crystal engineering. He focused especially on diastereomeric salts and conglomerate salts by using combination of a series of chiral organic compounds. The presented topological molecular design for the crystallization of two or three components systems was so impressive. Prof. Hitoshi Goto (Toyohashi University of Technology, A02) presented a new approach based on computational chemistry for the investigation of multiple phase transitions on some soft crystals involving gold(I) complexes synthesized by Prof. Hajime Ito (A02). The results elegantly demonstrate the intermediate molecular arrangements evaluated by vibration (phonon) mode analyses.

Prof. Miki Hasegawa (AG University) showed interesting helicate molecular structure of lanthanide complexes build from hexadentate ligands, for the luminescence enhancement in films by wet-processing. The new aspect of the chelate effect was also discussed.

Prof. Mir Wais Hosseini (LTM, University of Strasbourg, Advisory Board) provided examples of conceptional and experimental molecular coordination networks based on molecular tectonics. The notion of chiral molecular network was deeply discussed and illustrated.

Dr. Yuichi Hirai (ENS Cachan), who is a coworker of Prof. Dr. Yasuchika Hasegawa (A03), showed new lanthanide-based complexes that exhibit luminescence under mechanical stress, and their possible related applications.

Prof. Sylvie Ferlay (LTM, University of Strasbourg) presented welding crystals technology of hydrogen bonding and coordination networks. The preparation of core-shell crystals and welded crystals were demonstrated, together with the possibility of the control of the crystalline sequences in a single crystal.

Dr. Thomas Hermans (ISIS, University of Strasbourg) presented a talk dedicated to supramolecular systems out of equilibrium. The flows of chemical reaction using redox chemical agents were discussed in detail with the influence of different parameters.

Prof. Kiyohiko Kawai (Osaka University and IMEC in Brussels) presented fluorescence blinking for the detection of single-molecular resolution in DNA. The precise conformations of DNA were well designed and analyzed by laser photochemistry.

Dr. Cyriaque Genet (ISIS, University of Strasbourg) presented new aspects of the enhancement of chiroptical phenomena through the excitation of superchiral electromagnetic fields from the theoretical point of view. The chiral structure in molecules or in nanostructure were strongly debated.

Prof. Stefan Bräse (Karlsruhe Institute of Technology) provided recent overview concerning MOFs and films of MOFs including lanthanide ions. The structured MOFs exhibit chirality and application in the field of NIR-OLEDs.

Finally, we thank Prof. Sylvie Ferlay, Madame Valerie Rey, and Dr. Audrey Fluck from LTM (Strasbourg) and Shuhei Ogata (AGU) for their kind support. This symposium was under the auspices of MEXT KAKENHI, Innovative area "Soft Crystals" and JSPS, Strasbourg Office.

The Satellite Symposium on
Soft Crystals

The 7th International Mini-symposium on Advanced Coordination Chemistry
5 July, 2018, 10:00-18:00
Salle Mauve, Faculty of Chemistry
University of Strasbourg, France

Organizers: Miki Hasegawa · Mir Wais Hosseini · Hitoshi Goto

10h00-10h05 Plenary 10h05-10h35 Invited 10h35-11h05 Invited 11h30-12h00 Invited 14h00-14h30 Invited 14h30-15h00 Invited 15h00-15h30 Invited 16h00-16h30 Invited 16h30-17h00 Invited 17h00-17h30 Invited 17h30-18h00 Closing remarks	Open sesame! Miki Hasegawa Kazuhiko Saigo, JSPS Strasbourg, Japan & France "Crystal Engineering for Enantioseparation - Diastereomeric Salt and Conglomerate Salt Formations -" Hitoshi Goto, Toyohashi U. of Tech., Japan "Approach to Soft Crystals: toward investigation of their phase transition mechanisms" Miki Hasegawa, Aoyama Gakuin U., Japan "Luminescent Lanthanide Complexes with the Helicate" Molecular Structure Toward to the Soft Crystals" Mir Wais Hosseini, Institute Le Bel, U. Strasbourg, France "CHIRALITY IN MOLECULAR TECTONICS" Yuichi Hirai, ENS Paris-Saclay, France "Luminescence of lanthanide coordination polymers triggered by mechanical stimulation" Sylvie Ferlay, Institute Le Bel, U. Strasbourg, France "ASSEMBLING MOLECULAR CRYSTALS" Thomas Hermans, ISIS, U. Strasbourg, France "Supramolecular oscillations and waves" Kiyohiko Kawai, Osaka U., Japan & Belgium "Single-molecule level analysis of DNA by controlling the fluorescence blinking" Cyriaque Genet, ISIS, U. Strasbourg, France "New twist on light-matter interactions: the role of chirality" Stefan Bräse, KIT, Germany "The potential of lanthanide luminescence for MOFs and SURMOFs" Mir Wais Hosseini
---	---

ABSTRACT BOOK




Sponsored by




Under the auspices of MEXT KAKENHI,
 Innovative area "Soft Crystals" and JSPS,
 Strasbourg branch.

■ 第30回配位化合物の光化学討論会

2018年7月14日（土）～16日（月）に札幌市郊外の定山溪ビューホテルにて「第30回配位化合物の光化学討論会」が開催されました。この討論会は、金属錯体を中心とした配位化合物を中心とした光化学に関する基礎から応用に至る研究を対象とした討論会です。毎年、当該分野の第一線で活躍する研究者のみならず若手研究者が数多く集い、3日間に渡り世代を超えて活発な議論がなされます。応用研究であってもその研究の背景にある基礎及び理論についての深い理解が求められ、同分野の研究の発展ならびに若手研究者の育成に大きく貢献している討論会です。今年度は、第30回という節目の年にあたり、本領域研究者の長谷川靖哉氏（総括班 班員、公募班 研究代表者）が世話人代表を務めました。また、本領域から多くの研究者が参加し、7件の口頭発表と17件のポスター発表を行ったことに加え、A03班の小林範久氏による特別講演「DNA/発光性金属錯体間相互作用を用いたDNAフォトンクス」が注目を集め、ソフトクリスタルの幅広い応用の可能性が示されました。そして、本領域の研究発表の中から最優秀ポスター賞および優秀ポスター賞の計2件が表彰され、その研究成果は参加者から高い評価を受けました。加えて、討論会の展示会場では本研究領域の展示ブースを設け、ニュースレターの配布を含め、領域研究の主旨、研究成果について紹介することで、当領域事業への理解を深めることができました。

文責 宮武智弘（龍谷大学, A03-01 研究分担者）



領域の展示ブース



ニュースレターを配布しました



■ The 1st International Symposium on Soft Crystals (ICCC2018 Pre-Symposium) 報告

2018年7月30日、新学術領域研究「ソフトクリスタル」の第1回国際シンポジウムを仙台国際センターで開催した。本シンポジウムは、20年ぶりに日本で開催された International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2018) のプレシンポジウムとして開催されている。以下、国際シンポジウムの報告をいたします。

はじめに、加藤昌子領域代表（北大院理）から領域全体の説明があり、本新学術領域のターゲットとその実現に向けた研究体制が、今年度から新たに加わった公募班も含めて紹介された。続いて、班長から各班の研究内容に関する説明が行われた。A01 班（Development of Soft Crystals through molecular design & synthesis）については、加藤班長から、研究方針とともに、ベイポクロミック発光を示す金属錯体結晶や超弾性・強弾性を示す有機結晶などを中心に、ソフトクリスタルの設計と機能発現に関する各研究グループの最先端の成果が報告された。A02 班（Development of Soft Crystals with novel structure & morphology）については、伊藤肇班長（北大院工）から、擦る、押すなどの直接触れることがきっかけとなる結晶—結晶相転移の系を中心に、班内の連携研究も含めて、研究が紹介された。A03 班（Development of Soft Crystals with superior physical properties & functions）については、石井和之班長（東大生産研）から、研究戦略とともに、結晶化あるいは分子集合化の過程で得られる準安定状態をソフトクリスタルの機能発現の場として捉えた研究成果が紹介された。

特別講演では、本領域の評価者である2名の先生方にソフトクリスタルの観点からご講演いただいた。Prof. V. W.-W. Yam (Univ. Hong Kong) からは、錯体の自己組織化をキーワードにした種々の発光特性を示す一連の系をもとに、メタロゲル中の白金錯体発光機能など新たな展開が報告された。Prof. Mir Wais Hosseini (Univ. Strasbourg) からは、結晶を第2の結晶で包み込むコアシェル結晶や、異種金属錯体結晶を用いて結晶を一体化する溶接など、結晶工学を基軸とした結晶成長制御に関する興味深い研究成果が紹介された。いずれも独創的なコンセプトを実現した話題として活発な議論がなされた。

最後に、本領域の評価者である Prof. Peter Ford より、本シンポジウムで紹介された種々のソフトクリスタルの新規性・萌芽性そして生命システムへのアプローチにもつながるであろうという展望が宣言されました。また、Prof. Ford から、領域代表に対してリーダーシップをたたえ、UCSB キャップの贈呈がありました。

参加者は80名を超え、立ち見も出るほど盛況でした。活発な意見交換と議論が交わされ、本領域の国際展開に向け、幸先の良いスタートを切ることができました。本シンポジウム開催にあたっては、ICCC 実行委員長 山下正廣先生はじめ、多くの方にご理解とご協力を頂きました。この場を借りてお礼申し上げます。





■ ICCSセッション報告

Session 09 “New Aspects of Photofunctional Metal Complexes”

加藤昌子（北海道大学, A01-01 研究代表者）

石井和之（東京大学生産研, A03-01 研究代表者）

長谷川美貴（青山学院大学, A03-02 研究代表者）

日本で20年ぶりに誘致された International Conference on Coordination Chemistry が仙台国際センターで開催されることになり、本新学術領域の研究者が中心となり “New Aspects of Photofunctional Metal Complexes” と題したセッションを2018年7月31日に開催しました。セッション開始前から定員70名の会場は聴衆で満員になり、椅子を10脚足しても終始満席で会場の外で空席を待つ列ができるほど盛況でした。台風で Prof. Castellano の来日がキャンセルになるというアクシデントがありましたが、光機能性金属錯体に対する関心の高さを確信し、今後の物質展開や研究の方向性を発見する1日になりました。本セッションの keynote および Invited lecture の様子を中心に報告をいたします。

Keynote lecture は Prof. Luisa De Cola (France) から白金錯体超分子の経時自己変異と発光変化を伴う系が紹介され、立ち見の聴衆も出るほど多くの関心を集めました。Prof. Shin-ichi Ohkoshi (Japan) は、金属錯体の光誘起相転移の構造変化をその場観測で行う最先端研究を紹介され、新たな分野の始まりを感じさせられる議論が展開されました。

Invited lecture では、まず加藤が白金錯体をメソポーラス有機シリカに担持させた新規系のベイポクロミック発光が紹介しました。Prof. C. Lescop (France) は、発光性銅(I)錯体の集合化による機械刺激呈色やベイポクロミズム発現についてご講演されました。Prof. K. M.-C. Wong (China) により、ローダミンの発光特性を利用した金属イオン等の検出を分子集合体により発現させるイリジウム錯体等が紹介され活発な議論となりました。Prof. O. Wenger (Switzerland) からは、ターフェニル骨格を有する二座イソシアニドモリブデン錯体を、芳香族化合物の還元反応のための光触媒に適用した系が紹介されました。長谷川は、ヘリカルな構造を基軸とした発光性希土類錯体の多様に向けた系を紹介しました。Prof. E. Zysman-Colman (UK) からは、三重項状態から発光する籠型分子集合型錯体のゲスト分子包接にともなう相互作用による新たな展開が紹介されました。石井は、イリジウムフタロシアニン錯体等を π 電子に大きな軌道角運動量を有するモデル分子として扱い、その磁気光学効果の実験的・理論的解釈に関し講演しました。

その他11件の Oral lecture が行われ、常に活発な質問が飛び交い実りのある時間となったと実感しております。また、夕刻から行われたポスターセッションでは、35件の発表があり、夜遅くまで光機能性金属錯体の議論でにぎわいました。ポスター賞には、海外から参加の若手研究者2名が選ばれました。講演者、司会をはじめ会場にいらしたすべての皆様に感謝申し上げます。





■ 平成30年度ソフトクリスタル領域会議①

5月に開催された全体会議に続き、2018年9月7日（金）にソフトクリスタル領域会議①が関西学院会館「輝の間」で行われました。本研究領域に参画されている計画班や公募班研究者の中から10名の先生方に、各自の研究紹介及び研究計画についてご講演いただきました。はじめに領域事務局からのご挨拶や事務連絡に引き続き、参加者全員による簡単な自己紹介から会議がスタートしました。参加者のこれまでの研究背景、本年度研究計画、現在までの進捗状況報告などを織り交ぜ、会議前半では5名の先生方にご講演頂きました。質疑応答では、疑問点に対する単なる質問というだけでなく、前向きな今後の研究方針についての提案も数多くなされ、続くコーヒープレイクでも講演者と参加者の間で議論が続き、互いの研究への理解が深まりました。会議後半も同様に、5名の先生方からご講演いただきました。講演会終了後の意見交換会では、会場内の各所で昼食時間を惜しむように、参加者間の具体的な共同研究について話し合いが続き、終了予定時刻を超えてもなお議論は尽きず、成功裏に閉会を迎えました。各研究者の特色ある研究や測定技術について参加者間の理解を深めると共に、各研究者の研究内容をさらに深化させて学理を究めるために「誰と何ができるのか」について有益な情報を得る好機となりました。本会議の開催にあたり、参加者間のコミュニケーションの機会を設けて共同研究を促す意図があり、正にその主旨に沿った有益な時間を参加者が共有できました。最後に、本会議の開催にあたり、北海道胆振東部地震の発生直後にもかかわらず、会場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領域事務局ならびに関係諸氏に厚く御礼申し上げます。

文責 塩塚 理仁（名古屋工業大学, A01-01 研究分担者）

【ソフトクリスタル領域会議】

日時：2018年9月7日（金）9：00-13：00（意見交換会：昼食含む）

会場：関西学院会館 1 階 輝の間（兵庫県西宮市上ヶ原一番町 1 番 155 号）

【プログラム】

- 9:00-9:05 挨拶、連絡・注意事項：事務局 石井和之
- 9:05-9:22 A03-02 ソフトクリスタルの界面制御による光物性開拓
徐 超男（産総研）
- 9:23-9:40 A03 液晶の深化によるソフトクリスタルの創製と機能開拓
尾崎 雅則（阪大院工）
- 9:41-9:58 A03 固体電気化学反応を利用したソフトクリスタルの光学特性制御
吉川 浩史（関学大理工学）
- 9:59-10:16 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
末延 知義（阪大院工）
- 10:17-10:34 A02 光で創る金属錯体系ソフトクリスタル
持田 智行（神戸大院理）



休憩（コーヒースタイル）

10:45-11:02 A02 D- π -A型蛍光性色素のメカノフルオロクロミズムの解明とソフトクリスタル群の構築

大山 陽介（広大工）

11:03-11:20 A01 多孔性結晶のソフト化による刺激応答性異方伸縮ソフトクリスタルの開発

小門 憲太（北大院理）

11:21-11:38 A01 キラリティー制御が可能なソフトクリスタルの開拓

松本 有正（奈良女子大自然科学）

11:39-11:56 A01 高分子ソフトクリスタルの創製と光機能の開拓

池田 富樹（中央大学研究開発機構）

11:57-12:14 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

務台 俊樹（東大生産研）

13:00 まで 意見交換会（昼食）

The 13th International Meeting on Electrochromism (IME-13) 開催報告

2018年8月27日（月）～8月31日（金）にかけて第13回エレクトロクロミズムに関する国際会議「The 13th International Meeting on Electrochromism (IME-13)」を千葉大学西千葉キャンパスで開催しました。本会議は、電気化学的な色調変化であるエレクトロクロミズムをはじめとした色調変化機能材料及びそれらが関連する新規材料・デバイス分野における最新研究成果の報告・議論を開催目的とした国際会議です。1994年に第1回会議がイタリアで開催された後、米国・欧州・アジア圏において2年毎に開催され、13回目となる今回が初めての日本開催でした。本研究領域 A03 班の千葉大学 小林範久氏を実行委員長とし、下記の6つのトピックに関して、口頭46件とポスター65件の発表が行われました。この発表件数は、IMEとして過去最大の件数で、実際の発表では口頭発表・ポスター発表とも議論が白熱し時間が足りなくなるほど、活発に議論や意見交換が行われました。

- ① Inorganic Electrochromic Materials and Devices
- ② Organic Electrochromic Materials and Devices
- ③ Hybrid and Composite Electrochromic Materials
- ④ Electrolytes and Transparent Conductors
- ⑤ Thermochromic, Photochromic and Other Chromogenic Materials
- ⑥ Device Application

会期中の参加者は150名近くとなり、参加人数の観点でも過去最大規模の大変盛況な会議となりました。中でも特筆すべきは、150名の参加者のうち100名超が海外からの参加者であり、国際的な学問・技術の議論の場となりました。日本企業のデモ出展なども多くの参加者が興味深く見学され、活発な意見交換が行われていたことから、本会議の開催意義の一つである「今後のスマートウィンドウなどの省エネルギーデバイスの研究開発の進展」に関しても一定の役割を果たせたと思われます。

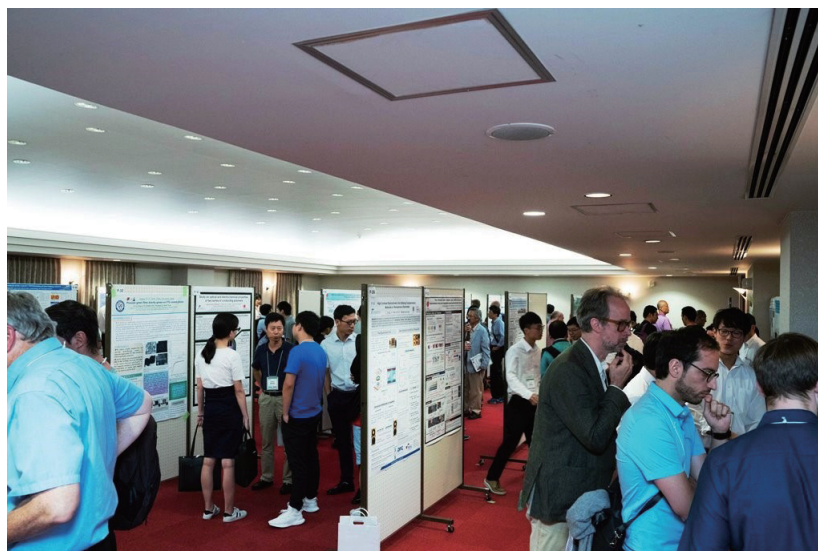


会場での集合写真

また、8月30日の午後に行ったエクスカージョンとバンケットは、ちば国際コンベンションビューロー様の全面的なバックアップを得て、各見学場所で10名前後の英語対応可能なボランティアの方を手配いただき、英語での案内・説明などを行いました。その様子は9月1日付の千葉日報や、8月31日のJ.COMニュースなどのメディアにも取り上げられました。

最後に、本会議をサポートいただきました各機関および新学術領域ソフトクリスタルの関係者の皆様に深く感謝申し上げます。

文責 中村一希（千葉大学、A03-04 研究分担者）



口頭発表、ポスター発表、コーヒープレイク中の様子など



エクスカーションの様子

発光性マンガン (II) ソフトクリスタルの創製と 過渡吸収分光

末延 知義

大阪大学大学院工学研究科・助教

(A02-02 研究分担者)



近年、資源の安定的供給や元素戦略の観点から貴金属の代替となる材料開発が期待されている。卑金属のマンガン (II) イオンは、高スピン d^5 電子配置を取ることによって金属中心周りの配位子の結合角や距離に自由度が生じ、ともすれば静的と思われがちな「結晶」の中でも、多様で動的な機能発現が期待できる。我々は、固体結晶中で室温強発光を示すマンガン (II) 錯体の結晶多形 (図1) やベイポクロミズムなど、ソフトクリスタル特有の新現象を見出しており [1]、その学理を領域の様々な研究者との共同研究を通して明らかにしたい。



図1 発光ベイポクロミズムを示すマンガン錯体とその構造多形

一方、過渡吸収分光法は、光化学、光物理過程で生じる過渡種の同定のみならず、そのダイナミクスを開示してくれるため、ソフトクリスタルの時間変化する光機能発現の本質に迫る有効な手法の一つと考えられる。筆者は、既存手法では困難であった (1) サブナノ秒から数ミリ秒の幅広い時間域における連続測定が 100 ps の時間分解能で可能であり、(2) 過渡吸収信号から発光成分を正確に除去できる新しい過渡吸収測定手法である RIPT (Randomly-Interleaved Pulse-Train) 法 [2] の開発 (図2) に携わるとともに、溶液中の光触媒反応や半導体電極触媒の光ダイナミクスに適用できることを実証してきた [3]。検出光源に用いるピコ秒パルスレーザーの照射領域の直径は 100 ミクロン程度と小さくでき、励起光と検出光の重なり微調整が可能なので、この手法の有効性を化学発光系やソフトクリスタルの微小な試料において現在検証している。

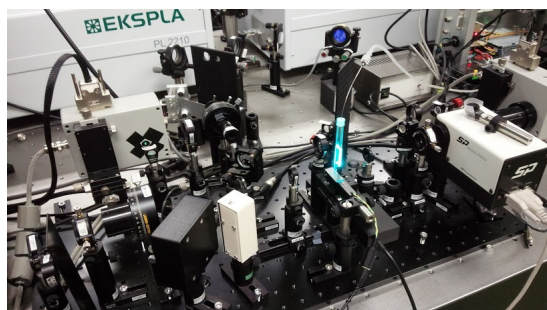


図2 発光試料の RIPT 測定

[1] T. Suenobu, K. Kitagawa, and K. Nakayama, JP Patent No. 2018-130076 (2018).

[2] 中川達央, 末延知義, 加藤隆二, 分光研究 **66**, 207-211 (2017).

[3] RIPT 法を用いた報文の例: T. Suenobu et al. *Chem. Commun.* **53**, 3473-3476 (2017). DOI: [10.1039/C7CC00621G](https://doi.org/10.1039/C7CC00621G); *RSC Adv.* **6**, 42041-42044 (2016). DOI: [10.1039/C6RA06814F](https://doi.org/10.1039/C6RA06814F); *Inorg. Chem.* **55**, 5780-5786 (2016). DOI: [10.1021/acs.inorgchem.5b02909](https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b02909)

クロロフィルの自己集合体による 光機能性ソフトクリスタルの創製

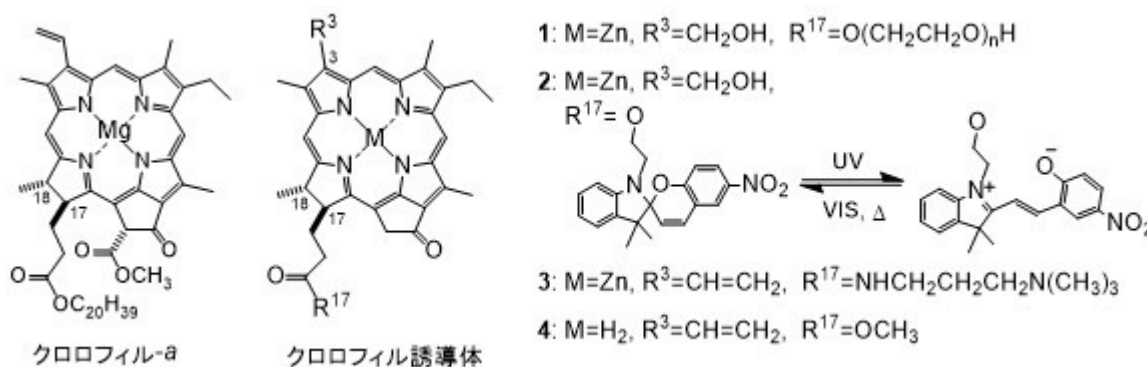
宮武 智弘

龍谷大学理工学部・教授

(A03-01 研究分担者)



クロロフィル (Chl) 分子は光合成系において、適切に構造が制御された分子集合体をつくることで、光捕集・エネルギー変換の機能を発現しています。我々はこうした天然色素分子の有効利用を視野に入れ、Chl の誘導化と自己集積化による多様な構造と高い光機能を持つ分子集合体の創製を行っています。Chl はテトラピロール類のマグネシウム錯体であり、中心金属や周辺置換基の変換が可能です (下図)。Chl の側鎖に親水性基を導入した両親媒性亜鉛 Chl 1 は水中で特異的に自己集合して超分子ゲルを形成することを見出しています^[1]。さらに、スピロピランを導入した 2 においては、光照射による分子構造の変化をトリガーとして、その自己集合を制御することができます^[2]。一方で、Chl 分子を他の生体分子と複合化させることによって、新たな性質を引き出すことも可能です。カチオン性の置換基をもつ Chl 誘導体 3 は種々のアニオン性オリゴペプチドとの複合化により特異的に集積化することや^[3]、天然 Chl に近い構造をもつ誘導体 4 が脂質分子の膜内で、膜の相挙動に応答して可逆的に自己集積化することも明らかとなりました。こうした天然の光機能性分子を活用したソフトクリスタルの創製技術を確立し、機能創出を目指します。



[1] T. Miyatake, et al., *Coord. Chem. Rev.* **254**, 2593–2602 (2010). DOI: [10.1016/j.ccr.2009.12.027](https://doi.org/10.1016/j.ccr.2009.12.027)

[2] T. Miyatake, et al., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **313**, 36–43 (2015). DOI: [10.1016/j.jphotochem.2015.06.017](https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2015.06.017)

[3] T. Miyatake, et al., *Bioorg. Med. Chem.* **24**, 1155–1161 (2016). DOI: [10.1016/j.bmc.2016.01.054](https://doi.org/10.1016/j.bmc.2016.01.054)

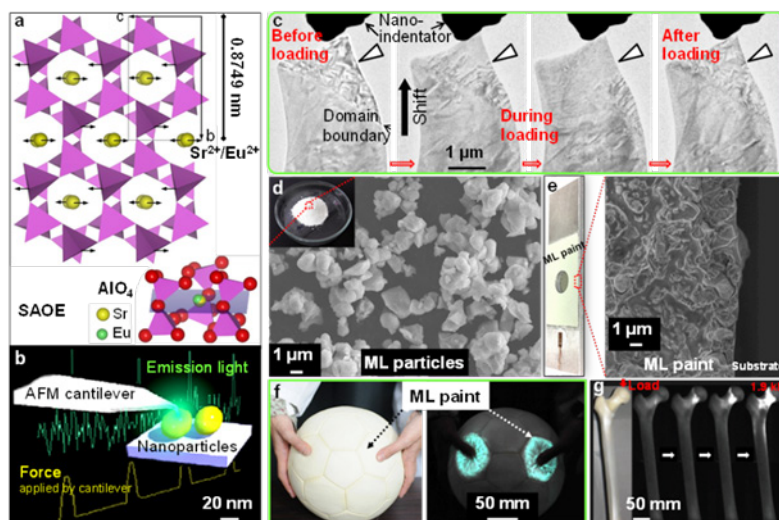
■ 応力発光性ソフトクリスタル

徐 超男

産業技術総合研究所総括研究主幹・九州大学新素材工学講座教授
(総括班連携研究者・A03-02 研究分担者)



我々は、僅かな機械的応力を加えることで「目に見える」光を放出する特異な構造を有した無機結晶応力発光体を発見し¹⁻³⁾、それに基づく新しい分野の研究を世界的に牽引しています。最近の研究では、応力発光を示す新規な結晶構造の発見や、応力発光性結晶の強誘電性等の新たな機能発現が可能になり³⁻⁶⁾、これらの新しい機能性物質は国際的に関心を集めています。さらに直近では、圧電性の強い結晶系における応力発光の発現に初めて成功し、従来の材料開発の枠組みを超えた斬新なコンセプトに基づいて、応力発光性ソフトクリスタルを創製して参りました⁴⁻⁶⁾。これは新しいセンサーの開発をはじめ、マルチスケール計測診断、ユビキタス光源などへの展開が期待されています。今後は、それぞれの分野との共同研究を強化し、機械・電気・光物性や機能を解明すると共に、それらの機能の飛躍的な融合・進化を目指します。



- 1) C. N. Xu, et al., *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1236-1238 (1999). DOI: [10.1063/1.123510](https://doi.org/10.1063/1.123510)
- 2) C. N. Xu, et al., *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2414-2416 (1999). DOI: [10.1063/1.123865](https://doi.org/10.1063/1.123865)
- 3) R. Liu, C. N. Xu, et al., *Adv. Mater. Tech.* 1800336 (2018). DOI: [10.1002/admt.201800336](https://doi.org/10.1002/admt.201800336)
- 4) D. Tu, C. N. Xu, et al., *Adv. Mater.* **29**, 1606914 (2017). DOI: [10.1002/adma.201606914](https://doi.org/10.1002/adma.201606914)
- 5) J. Li, C. N. Xu, et al., *Acta Mater.* **145**, 462-469 (2018). DOI: [10.1016/j.actamat.2017.12.003](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.12.003)
- 6) T. Du, R. Hamabe, C. N. Xu, *J. Phys. Chem. C*, **122**, in press (2018). DOI: [10.1021/acs.jpcc.8b06714](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b06714)

新学術領域「ソフトクリスタル」ニュースレター

第5号 平成30年11月15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.