文部科学省科学研究費助成事業「新学術領域研究」
領域略称「ソフトクリスタル」（平成 29-33 年度）領域番号 2903

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.6

February, 2019

Contents

SOFT CRYSTAL TODAY

錯形成したしなやかな分子膜から直線偏光発光を促す（長谷川 美貴）.... 1
ソフトクリスタル化学発光系創製への挑戦（平野 誉）..... 3
ソフトクリスタルとデバイス展開への期待（小林 範久）..... 5

TOPICS..... 7

REPORT

平成３０年度ソフトクリスタル領域会議 ②..... 22

AWARDS..... 25

FRONTIER

多孔性結晶の構成要素を原料とした規則構造ゲル合成法の開発
（小門 憲太）..... 26
分子結晶における励起状態と発光過程の理論的解明（岩佐 豪）..... 27
ソフトクリスタルを構成する分子集団の構造変形ダイナミクスの
実時間観測（岩村 宗高）..... 28

錯形成したしなやかな分子膜から直線偏光発光を促す

長谷川　美貴

青山学院大学理工学部・教授

（A03-02 研究代表者）

ユウロピウムやテルビウムの錯体は、紫外線をあてると赤色や緑色にそれぞれ明るく光ります。私たちは、この希土類錯体分子の膜化や、分子が形作る種々の界面に着目し、その発光の仕組みについて研究することを得意としています。希土類錯体の発光には、紫外線を吸収できる芳香族性の配位子を光アンテナとして用いることが常套手段とされてきました。固体で光らせる場合、溶液で光る場合、ヒドロゲルで光る場合等、それぞれの状態に合わせた配位子の設計をすることが必要です。希土類発光の偏光発光現象については、未来の光情報材料応用が大変注目されています[1]。

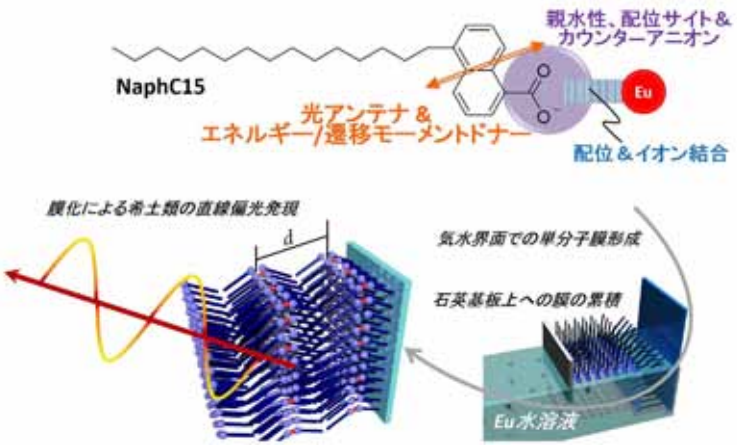


図 1　直線偏光発光を促すための分子設計と膜化。

今回、5 分子の厚みしかない希土類錯体の薄膜を作製し、偏光発光発現のメカニズムを解明しました[2]。配位子 NaphC15 は、これまでの光アンテナの機能に加え、界面活性剤と強く錯形成する分子設計について取り組み、山中正道先生（A03-02）との共同研究でようやく合成することができました。ユウロピウムイオンをあらかじめ溶解させた水溶液を用い、この気水界面で NaphC15 の単分子膜を形成させたのち、この膜に対して垂直に石英製の基板を上下させることで分子膜を累積させました。この時、同時に Eu-NaphC15 として錯形成もします。実は、NaphC15 のみでの分子膜の累積はとても困難で、基板を膜に押し付けたときに膜は崩壊します。これを解決したのは、柔軟性の高いステアリン酸を NaphC15 と混合させて膜を作成する、ある種のソフトクリスタルの形成でした。これにより、分子配列を保持しながらスムースに水面から基板上に膜が移し取られるようになりました（図 1）。

この膜の累積方向および面内方向の X 線回折測定を放射光実験施設 SPring-8 のビームライン BL02B2 の薄膜用アタッチメントを用いて行い、ユウロピウムで構成される格子面が約 50 Å の間隔で規則的に配列していることが判明しました。また、導波路分光測定装置で偏光吸収スペクトルを測定し、この膜内で NaphC15 の芳香族部位が、かなり傾いて吸着していることもわかりました（図 2）。

Eu-NaphC15 薄膜の発光スペクトルは目視できるほど強いものでした（発光量子収率 5.8%）。Eu 錯体の粉末の発光量子収率は <0.1% であり、膜化することで発光強度が増強される系であることもわかりました。希土類は、本来、f-f 遷移に基づく発光は禁制ですが、エネルギードナーとなる配位子励起状態の遷移モーメントが発光の直線偏光を促す駆動力となることは予想されていました[3]。今回得られた成果は、配位子の遷移モーメントが駆動力となって、膜化によるエネルギー移動を介してユウロピウムの直線偏光発光を可能にした初めてのケースと言えます（図 3）。

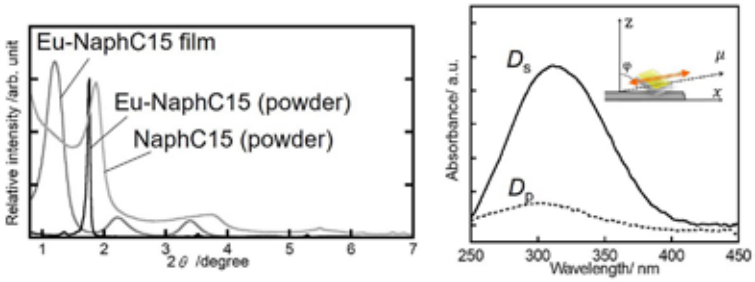


図 2　Eu-NaphC15 薄膜の放射光 XRD パターン（左；（λ =1 Å）および導波路分光法による偏光吸収スペクトル（右）.

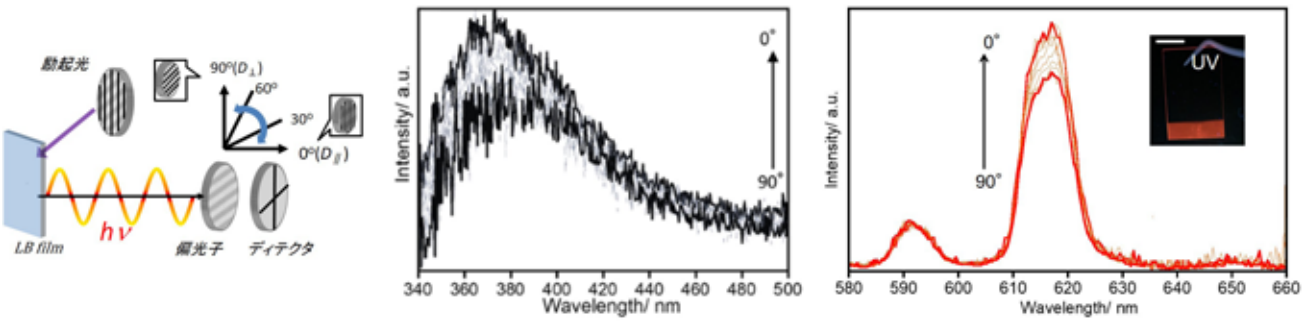


図 3　偏光発光スペクトル測定のセットアップ（左）、
NaphC15 薄膜および Eu-NaphC15 薄膜の偏光発光スペクトル（λ exc=310 nm）。

[1] (a) G. Muller, J. P. Riehl, *J. Fluoresc.* **15**, 553 (2005) DOI: 10.1007/s10895-005-2828-4; (b) C. Piguet, J.-C. G. Bünzli, in "*Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earths*", ed. K. A. Gschneider, Jr., J.-C. G. Bünzli, V. K. Pecharski, *Elsevier,* ch. 247, **vol. 40**, p. 301 (2010) DOI: 10.1016/S0168-1273(10)40007-0; (c) D. Shirotani, T. Suzuki, S. Kaizaki, *J. Alloys Compd.* **451**, 325 (2008); (d) T. Harada, Y. Nakano, M. Fujiki, M. Naito, T. Kawai, Y. Hasegawa, Inorg. Chem. **48**, 11242 (2009) DOI: 10.1021/ic901663w.

[2] K. Yoshihara, M. Yamanaka, S. Kanno, S. Mizushima, J. Tzuchiyagaito, K. Kondo, T. Kondo, D. Iwasawa, H. Komiya, A. Saso, S. Kawaguchi, K. Goto, S. Ogata, H. Takahashi, A. Ishii, M. Hasegawa, *New J. Chem.* in press (2019) DOI: 10.1039/c8nj03976c.

[3] C. Y. Yang, V. I. Srdanov, M. R. Robinson, G. C. Bazan, A. J. Heegar, *Adv. Mater.*, **14**, 980 (2002) DOI: 10.1002/1521-4095(20020705)14:13/14<980::AID-ADMA980>3.0.CO;2-T.

ソフトクリスタル化学発光系創製への挑戦

平野　誉

電気通信大学大学院情報理工学研究科・教授

（A02-02 研究代表者）

私たちはソフトクリスタル化学発光系を創製し、その刺激応答機能を開拓して最終的には発光機能の時空間制御を目指します。そのために、まず結晶状態で化学発光を示す反応系の構築を開始しました。化学発光とは、ルミノールなどの化合物が熱化学反応で電子励起状態の生成物 (発光体) を生成し、それが光る現象です [1]。ホタルなどの生物発光も化学発光に含まれます。化学発光は反応が起きていることを発光で追跡できるため、分析手段として重要です。特に、蛍光分析のような励起光源を必要としないため、散乱光等によるバックグラウンドが低く、暗箱と検出器だけの簡単な装置で高感度な分析が可能です。これまで分析利用に向けた化学発光性化合物が数多く作られました。この中から結晶状態での化学発光に適した反応系を選んで検討すればよいことになります。その選択に向けて、まずルミノールとホタルルシフェリンの反応例を紹介します（図１）。いずれも多段階反応で、途中で高エネルギーな過酸化物中間体を経て進行します。素反応の中で化学発光の本質となるのは、破線枠内の過酸化物中間体の熱分解で励起分子を与える「化学励起過程」です。結晶状態で多段階反応を起こさせるのは難しいと予想されるので、一段階で分解する過酸化物中間体に相当する化合物の反応を選べばよいことがわかります。化学発光性の過酸化物には不安定なものが多いのですが、安定化の検討もすでになされ、アダマンタン構造を導入した 1,2- ジオキセタン誘導体として安定なものが多く作られました。

1,2- ジオキセタンは熱分解で２分子のカルボニル生成物を与え、そのうち一方が電子励起状態

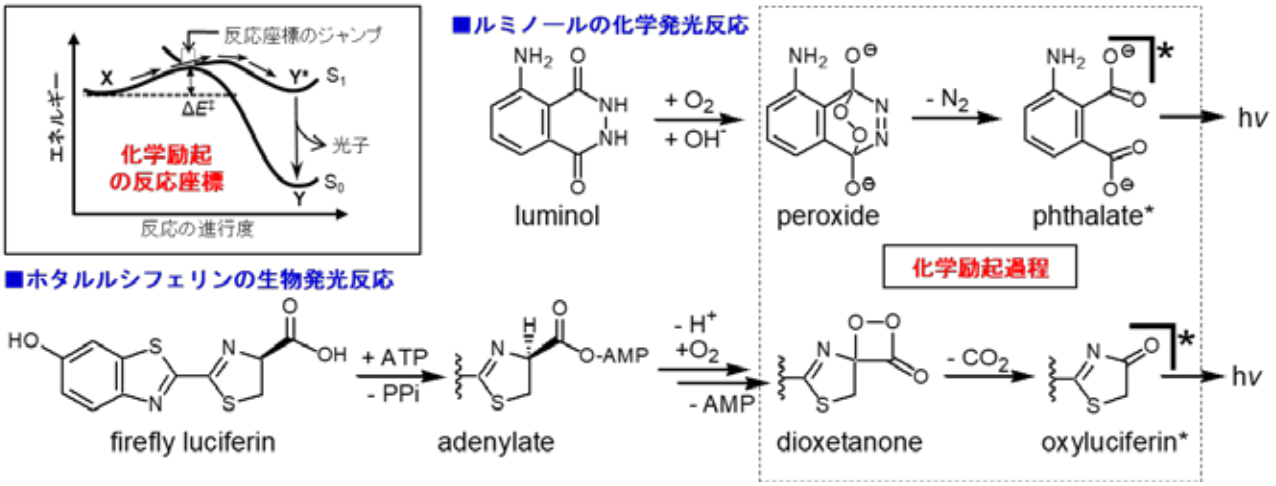


図１　ルミノールの化学発光反応とホタルルシフェリンの生物発光反応の反応過程と化学励起の反応座標（挿入）

として生成し、発光に結びつきます（図２）。ホタル発光系の中間体もこの構造を含みます。アダマンタン構造はジオキセタン環を分解しにくい配座にして安定化に働きます。これにより代表的な誘導体Ａ，Ｂ，Ｃが作られました（図２）。本研究でもこれらの系を採用し、安定性、発光特性、結晶構造、刺激応答性を制御するために連結する側鎖の分子構造を調整しながら、結晶状態での化学発光性を検討しています。まず誘導体Ｃを用いた研究状況を紹介します。基となる化合物１は、

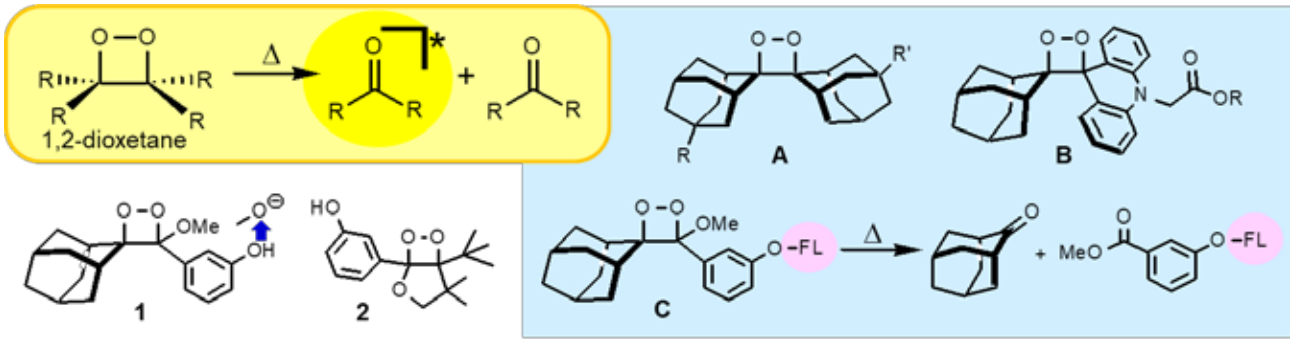


図２　1, 2- ジオキセタンの熱分解およびジオキセタン誘導体の分子構造と反応例

水酸基がプロトン解離すると速やかに分解して化学発光を示します[2]。励起一重項状態の生成物を与える効率が高いことで有名で、高効率化の手本になっています。水酸基を保護した誘導体が様々作られ、その保護を外すと化学発光が始まるように分析系が設計されてきました。結晶状態での化学発光は、１を改良した２の先駆的な例があるのみです[3]。我々は１の水酸基を化学修飾に使い、図２の FL の部分として、フェナントレンとクリセンをエーテル結合で連結した誘導体Ｃを合成しました。これらは溶液中での加熱では化学発光が観られないものの、結晶中ではフェナントレンとクリセン部分からの発光を示し、凝縮系特有のエネルギー移動による化学発光として報告準備を進めています。さらに、誘導体Ａの反応系では側鎖への発光団導入を試み、異性体分離したモノ置換体を得て、結晶化学発光性を検討しています。誘導体Ｂの反応系では、エステル部分で安定性を調整した誘導体を用い、結晶状態特有の発光を見出しました。それぞれの反応系で結晶状態特有の現象が見出されつつあり、研究分担者末延博士による先端分光測定を含め、結晶構造解析など領域内の共同研究に支えられて反応機構の解明に取り組んでいます。結晶を擦るような機械的刺激による反応トリガーも検討を始めました。化学発光研究には歴史があるものの、結晶状態の系統的な検討はここに始まりました。上述の通り、化学発光は結晶内の出来事を発光で観る分析法としても優れています。見出されたわくわくする化学発光を本領域の発展につなげたいと考えています。

[1] 平野 誉 , *化学と教育* , **64**, 376 (2016). DOI: 10.20665/kakyoshi.64.8_376
[2] A. P. Schaap, R. S. Handley, B. P. Giri, *Tetrahedron Lett.*, **28**, 1155 (1987). DOI: 10.1016/S0040-4039(00)95313-9
[3] N. Watanabe, H. Takatsuka, H. K. Ijuin, A. Wakatsuki, M. Matsumoto, *Tetrahedron Lett.*, **57**, 2558 (2016). DOI: 10.1016/j.tetlet.2016.05.004

ソフトクリスタルとデバイス展開への期待

小林　範久
千葉大学大学院工学研究院・教授
（A03-04 研究代表者）

新学術領域「ソフトクリスタル」に加えて頂き、早いもので既に 1 年半が過ぎ、平成の次の時代の幕開けとなる 2019 年が始まろうとしています。弱い刺激で大きな物性変化を可能とするソフトクリスタルは、小さな信号（低電力）で大きなアウトプット（電流値変化）を可能とするトランジスターの化学版とも思え、新しい時代を切り開く可能性を持つ非常に魅力的な材料群であると言えます。このような魅力あふれる材料群の開発と応用展開に微力ながらも加えて頂けたことは、我々のような研究代表者のみならず、大学院生ならびに学部生にとっても刺激的であり、新たな開拓に関与できる好奇心やトキメキ感と意義深い結果を出さねばならない緊張感が合わさった不思議な高揚感を感じております。

本領域ではソフトクリスタルの特徴的な現象としてクロミズムが期待されておりますが、我々も材料系は異なるもののエレクトロクロミズム [1] やエレクトロフルオロクロミズム [2] ならびにそのデバイス応用について長く検討を行ってきており、ソフトクリスタルのデバイス開発も含めた展開が、我々が領域で行うべきミッションと多面的に考えています。現在、我々のグループでは「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」に取り組んでいます。この「らせん生体高分子」としては主に DNA を用いており、その光・電子応用展開（DNA Photonics，DNA Electronics）についてここで簡単に紹介させて頂きます。

DNA は一般的には高価な材料であると思われますが、これまで利用価値の低かった鮭の精巣などから純度高く精製する技術が確立され、比較的安価で購入することができます。DNA は静電的相互作用以外にも様々な相互作用モードで機能性分子をその構造中に規則正しく取り込むことができ、高次な機能性組織体を作ることが可能です。機能性分子を適切に組み入れることで DNA 集合体中での分極挙動が関与する強誘電性 OTFT メモリー（図 1）も構築でき、極性基の電界応答は“DNA ソフトクリスタル”中での機能発現といえます。この他、DNA 中に Ru 錯体を電気化学的に

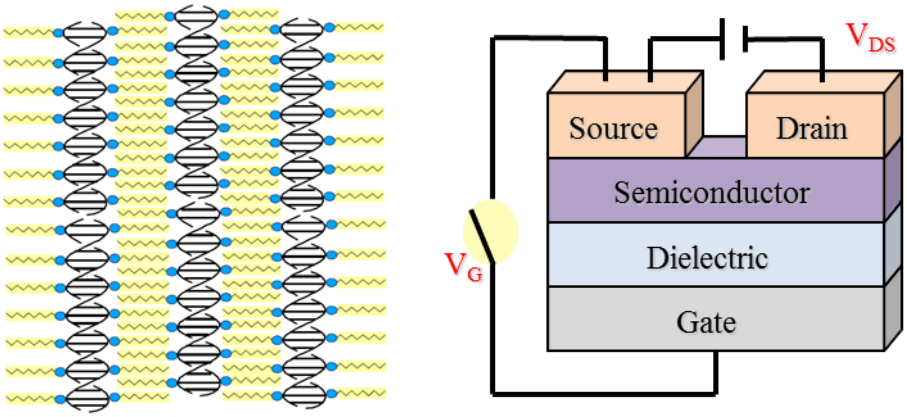


図 1　強誘電性を示す DNA 複合体の集合構造模式図

導入した複合膜修飾電極による電気化学発光素子は、Ru 錯体電解液系に比べ 20 倍も速いサブミリ秒での高速応答発光が認められています。この高速応答は複合膜中に形成されたメゾスコピックな結晶性 DNA/Ru 錯体凝集体の高速電気化学応答に起因しています。[3] まだデバイス化には至っていませんが、疎水化 DNA に Eu 錯体を導入した複合膜は強い発光増強と発光の熱安定性を示します。興味深いことに、この Eu 錯体はそれ自体光学活性を持ちませんが、複合膜中で円偏光発光 (CPL) を示します。[4] 光学活性を持つ Eu 錯体系についても検討しており、-0.6 程度の CPL 異方性と、興味深い発光特性が認められており（論文投稿中）、今後これを応用したデバイスの構築を目指しています。

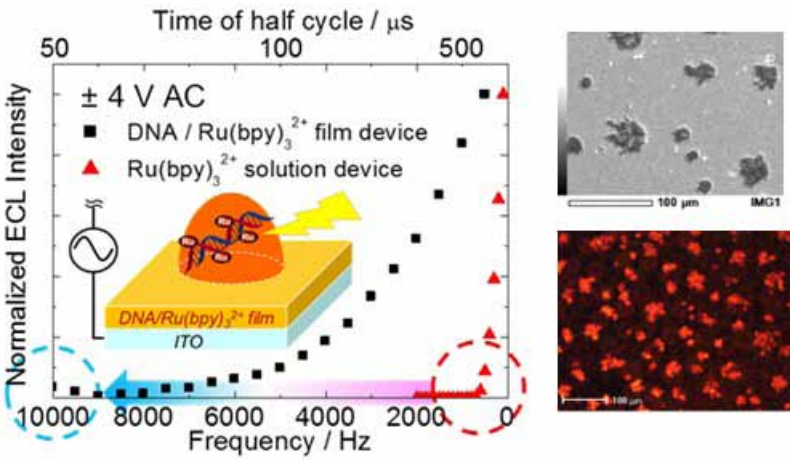


図 2　DNA/Ru 錯体修飾電極を用いた電気化学発光素子の高速発光応答と複合膜中の凝集体構造

前述のように DNA は種々の相互作用モードで様々な機能分子をその構造中に規則的に取り込むことが可能です。また、その特異的な場は光学特性の発現に有利に働きます。[5] 最終的にはソフトクリスタルのアウトプットを念頭に置き、我々自身の研究を加速すると共に、領域の方々と協調し、ソフトクリスタルのデバイス化に貢献できるよう努力していきたいと考えております。

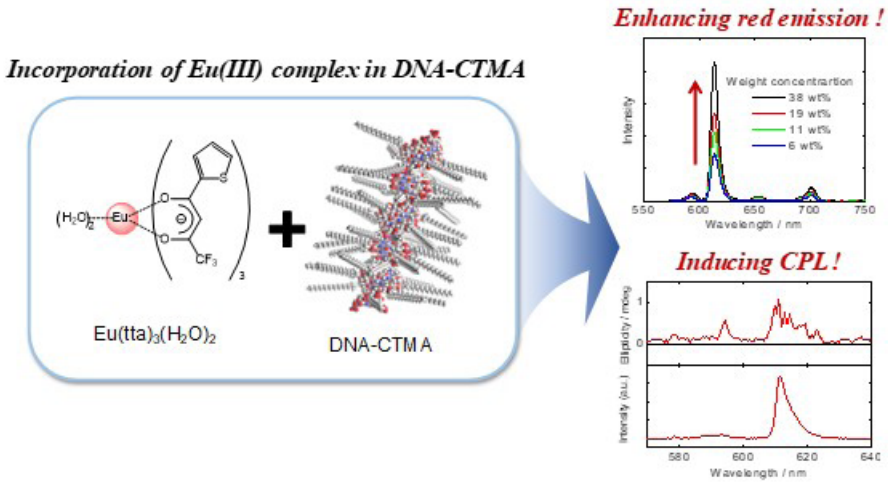


図 3　DNA/Eu 錯体複合膜における発光増強と円偏光発光実現

[1] S. Araki, K. Nakamura, K. Kobayashi, A. Tsuboi, N. Kobayashi, *Adv. Mater*. **24**, OP122-OP126 (2012). DOI: 10.1002/adma.201200060 “**Selected as Frontispiece**”

[2] K. Nakamura, K. Kanazawa, N. Kobayashi, *Chem. Commun*. **47**, 10064-10066 (2011). DOI: 10.1039/C1CC13855C

[3] S. Tsuneyasu, R. Takahashi, H. Minami, K. Nakamura, N. Kobayashi, *Sci. Report* **7**, 8525-1-7 (2017). DOI: 10.1038/s41598-017-09123-2

[4] K. Nakamura, Haruki Minami, Amika Sagara, Natsumi Itamoto, N. Kobayashi, *J. Mater. Chem. C* **6**, 4516-4522 (2018). DOI: 10.1039/C8TC00255J

[5] N. Kobayashi, H. Minami, K. Nakamura, *Nanophtonics*, **7**, 1373-1385 (2018). DOI: 10.1515/nanoph-2018-0029 “**Review Article**”

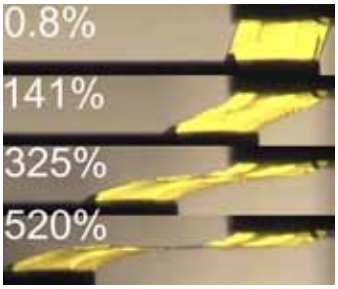
A01 班 髙見澤 聡教授の論文が Nature Communications に掲載されました

Superplasticity in an organic crystal

S. Takamizawa, Y. Takasaki, T. Sasaki, N. Ozaki

Nature Communications, **2018**, 9, 3984. DOI: 10.1038/s41467-018-06431-7

単純な有機化合物単結晶において超塑性現象（有機超塑性）を見出しました。



A03 班 高江 恭平助教の論文が PNAS に掲載され、研究成果がプレスリリースされました

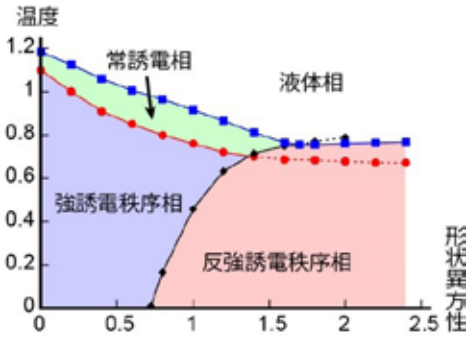
Self-organization into Ferroelectric and Antiferroelectric Crystals via the Interplay between Particle Shape and Dipolar Interaction

K. Takae and H. Tanaka

Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America (PNAS), **2018**, Vol.115, no.40, 9917-9922. DOI: 10.1073/pnas.1809004115

粒子形状と双極子相互作用の協奏による強誘電および反強誘電結晶への自己組織化

強誘電および反強誘電秩序を分子形状により制御可能なモデルを提案し、分子動力学シミュレーションにより、相転移の制御および、電気分極・変形・熱が結びついた交差応答の実現に成功しました。



シミュレーションで得られた相図。

＜プレスリリース＞

東京大学生産技術研究所 2018 年 9 月 18 日：日本語 English

＜マスメディアによる報道＞

EurekAlert! 2018 年 9 月 17 日：日本語 English
Phys.org 2018 年 9 月 17 日
Science Daily 2018 年 9 月 17 日
Nanowerk 2018 年 9 月 18 日
日本の研究 .com 2018 年 9 月 18 日
日本経済新聞 2018 年 9 月 18 日
Optronics Online 2018 年 9 月 19 日
BIGLOBE ニュース 2018 年 9 月 25 日
マイナビニュース 2018 年 9 月 25 日
goo ニュース 2018 年 9 月 25 日
Infoseek ニュース 2018 年 9 月 25 日
エキサイトニュース 2018 年 9 月 25 日
ニコニコニュース 2018 年 9 月 25 日
Materials Today 2018 年 9 月 26 日

A02 班 大山 陽介教授の論文が New J. Chem. に掲載されました

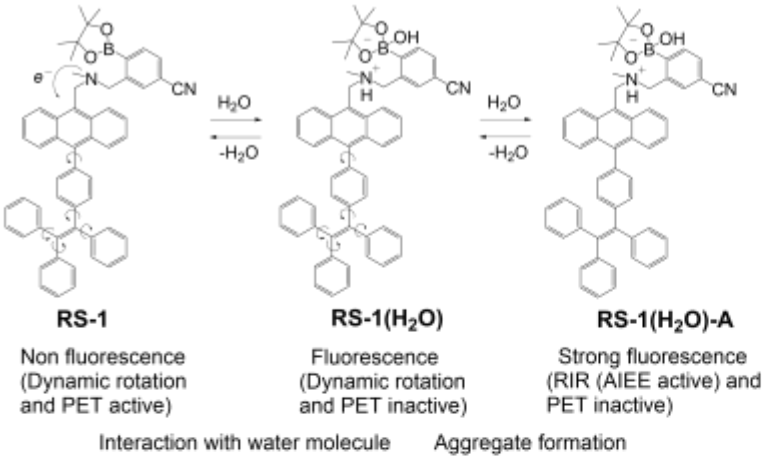
Tetraphenylethene– and Diphenyldibenzofulvene–Anthracene-Based Fluorescence Sensors Possessing Photo-induced Electron Transfer and Aggregation-Induced Emission Enhancement Characteristics for Detection of Water

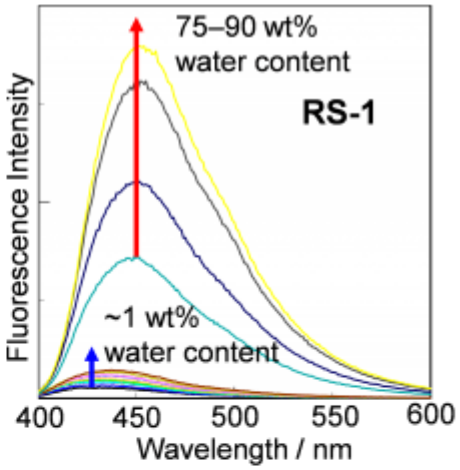
Y. Ooyama, R. Sagisaka, T. Enoki, N. Tsunoji and J. Ohshita

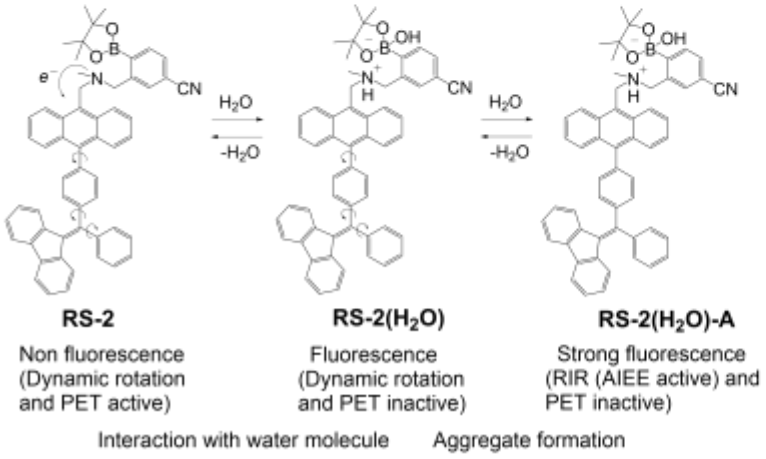
New J. Chem., **2018**, 42, 13339-13350. DOI: 10.1039/c8nj02522c

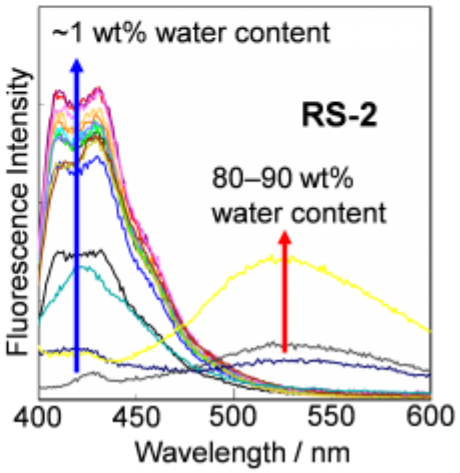
光誘起電子移動特性と凝集誘起発光特性を有する蛍光性水センサーの開発

新規に開発した光誘起電子移動 (PET) 特性と凝集誘起発光 (AIEE) 特性を有する色素が、有機溶媒中の微量水分領域 (1 wt% 以下) と高水分領域 (60-70 wt% 以上) の水を、それぞれ PET 抑制に伴う蛍光発光と AIEE 発現に基づいて検出できる 2 波長蛍光発光性水センサーとして機能することを見出しました。









A02 班 大山 陽介教授の論文が Chem. Commun. に掲載されました

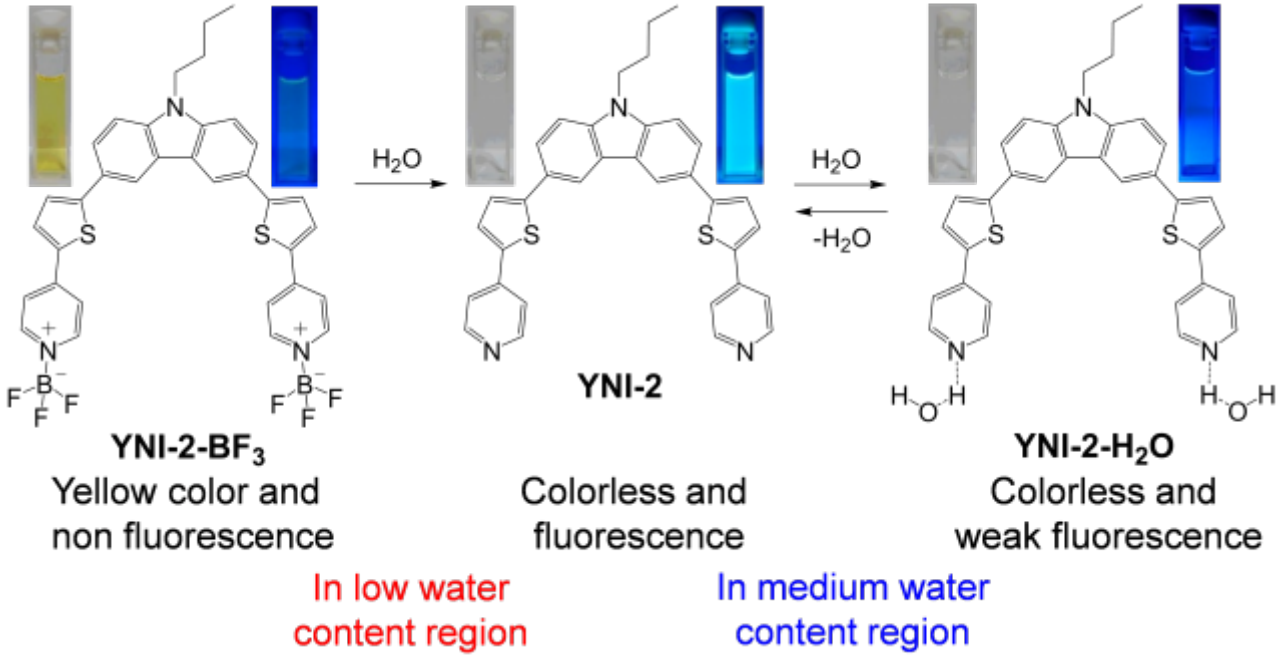
A Colorimetric and fluorescent sensor for water in acetonitrile based on intramolecular charge transfer: D-(π-A)$_2$-type pyridine-boron trifluoride complex

S. Tsumura, T. Enoki and Y. Ooyama

Chem. Commun.,**2018**, 54, 10144-10147. DOI: 10.1039/c8cc06257a

分子内電荷移動特性を有する比色性および蛍光性水センサーの開発：D-(π -A)$_2$ 型ピリジン - ホウ素錯体

新規に開発した分子内電荷移動 (ICT) 特性を有するピリジン - ホウ素錯体 YNI-2-BF_3 が、有機溶媒中の微量水分領域 (～ 3 wt%) から中水分領域 (3 wt% ～ 40 wt% 以上) の水を、それぞれ錯体解離による YNI-2 の形成と YNI-2 の水分子との水素結合形成に基づいて検出できる比色性および蛍光発光性水センサーとして機能することを見出しました。

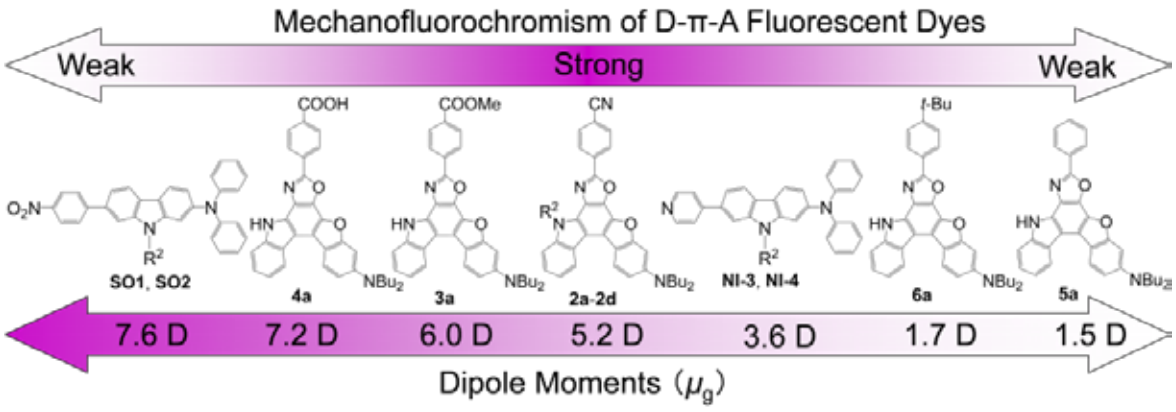


A02 班 大山 陽介教授の論文が有機合成化学協会誌に掲載されました

Mechanofluorochromism of D-π-A Fluorescent Dyes
Y. Ooyama
有機合成化学協会誌, **2018**, 76(10), 1024-1041. DOI: 10.5059/yukigoseikyokaishi.76.1024

D- π -A 型蛍光性色素のメカノフルオロクロミズム

D- π -A 型蛍光性色素の結晶が磨砕⇔加熱によって色調だけでなく蛍光発光色をも可逆的に変化させることを見出し、本現象をメカノフルオロクロミズム (Mechanofluorochromism: MFC) と名付けました。本 MFC 特性は磨砕前の結晶状態と磨砕後のアモルファス状態間での双極子間相互作用や分子間 π - π 相互作用の可逆的な変化に起因していることを明らかにし、MFC 特性の発現には 5 debye 程度の双極子モーメントを有する D- π -A 型の色素構造が必要であることを実証しました。



A02 班 内橋 貴之教授の論文が Angewandte Chemie International Edition に掲載されました

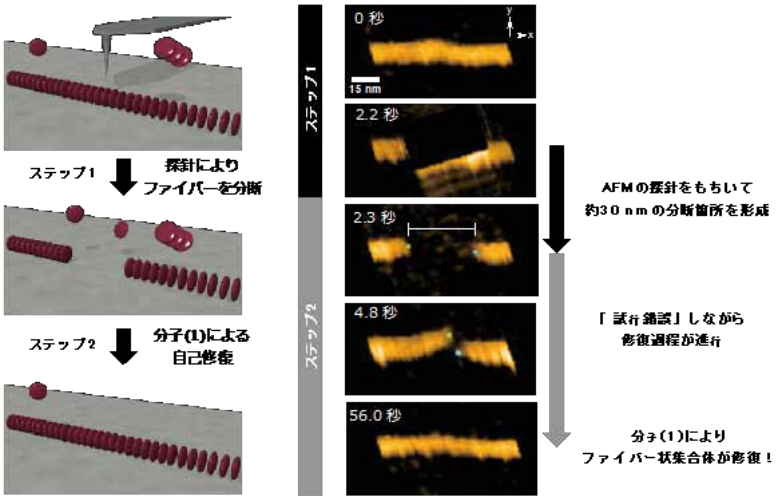
Direct Observation and Manipulation of Supramolecular Polymerization by High-Speed Atomic Force Microscopy

T. Fukui, T. Uchihashi, N. Sasaki, H. Watanabe, M. Takeuchi and K. Sugiyasu

Angewandte Chemie International Edition, **2018**, 57, 1-7. DOI: 10.1002/anie.201809165

高速原子間力顕微鏡による超分子重合過程の直接観察と分子操作

高速原子間力顕微鏡 (高速 AFM）を用い、ポルフィリン分子が自発的に集合するプロセスをリアルタイムで観察することに成功しました。さらに、高速 AFM の探針によって分子集合体を分断するトップダウン的手法と、分子の自己組織化（ボトムアップ的手法）とを組み合わせ、分子の集合体を分子レベルで操作・改変することに成功しました。



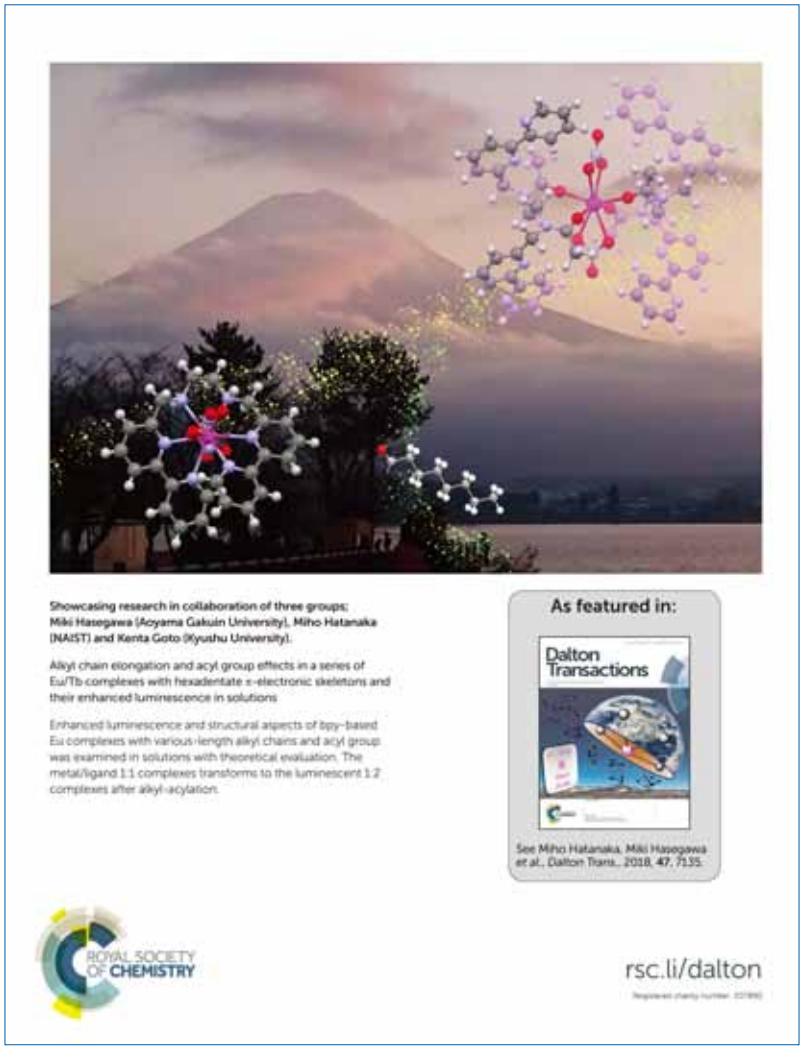
A03 班 長谷川 美貴教授の論文が Dalton Transactions に掲載され Inside back cover artwork に採用されました

Alkyl chain elongation and acyl group effects in a series of Eu/Tb complexes with hexadentate π-electronic skeletons and their enhanced luminescence in solutions

Shuhei Ogata, Naoto Goto, Shoya Sakurai, Ayumi Ishii, Miho Hatanaka, Koushi Yoshihara, Ryota Tanabe, Kyosuke Kayano, Ryo Magaribuchi, Kenta Goto and Miki Hasegawa

Dalton Transactions, **2018,** 47, 7135. DOI: 10.1039/c7dt04899h

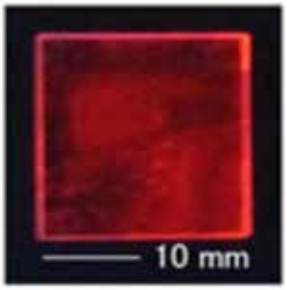
A03 計画班員長谷川美貴グループは、NAIST 畑中美穂准教授および九大先導研　五島健太助教との共同研究により、N- ヘテロ芳香族を有する 6 座配位子を光アンテナとする希土類錯体はヘリカルな分子構造を有します。本系では種々の炭素数を有するアルキル基を先の希土類錯体の骨格にアシル基で架橋させると分子構造が大きく変化し、溶液中では 2 個のアシル基で希土類錯体を形成するフレキシビリティを発見しました。この際、配位子と希土類は 2:1 の比率で錯形成し、調査を導入することで分子内の振動も抑制され効率よく希土類の発光が促進されることを証明しました。



A03 班 長谷川 美貴教授の論文が Applied Physics Letters に掲載されました

Making graphene luminescent by adsorption of an amphiphilic europium complex
Yusuke Hara, Koushi Yoshihara, Kazuki Kondo, Shuhei Ogata, Takeshi Watanabe, Ayumi Ishii, Miki Hasegawa and Shinji Koh
Applied Physics Letters, **2018**, 112, 173103. DOI: 10.1063/1.5016418

青山学院大学長谷川美貴研究グループ（A03 班）は、同大黄晋二教授との共同研究により、発光性希土類錯体を利用し、通常は目視できないグラフェンの「見える化」に成功しました。この錯体は、New Journal of Chemistry で 2018 年に報告した先の錯体の界面活性を利用したもので、自己集合性薄膜化と発光性を保持した特性を証明することができました。

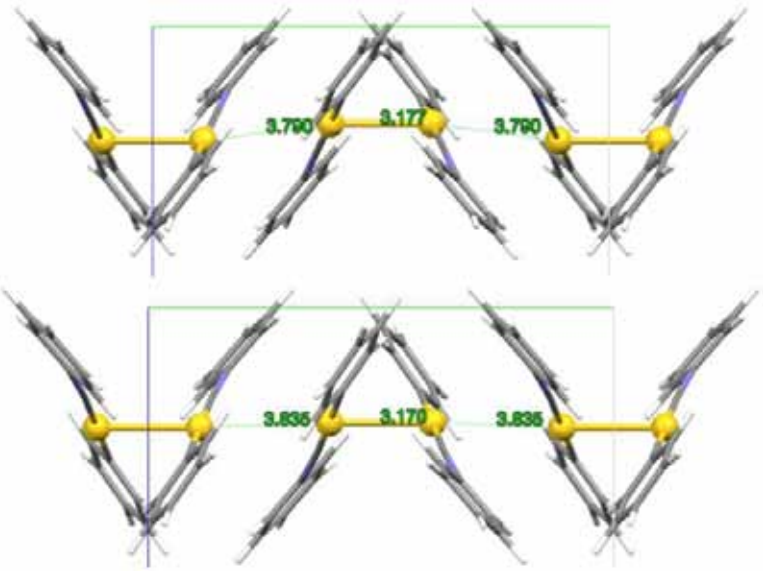


A02 班 後藤 仁志准教授が A02 班 伊藤 肇教授、関 朋宏助教らと共同研究した成果である論文が Journal of Computer Chemistry, Japan に掲載されました

Soft Crystal Force Field for Reproducing the Crystal Structures of Aryl Gold Isocyanide Complexes
N. Nakayama, S. Obata, Y. Hori, H. Goto, T. Seki and H. Ito
Journal of Computer Chemistry, Japan, **2018**, 17, 3, 155-157. DOI: 10.2477/jccj.2018-0031

＜注目＞計画班の共同研究 （A02 班 後藤 仁志教授、A02 班 伊藤 肇教授、関 朋宏助教）

金イソシアニド錯体の結晶構造を分子シミュレーションで再現するために必要な、分子力場パラメーターと疑似ポテンシャルを構築しました。今回構築したパラメーターセットにより、他の誘導体についても 結晶構造を再現することを確認しました。



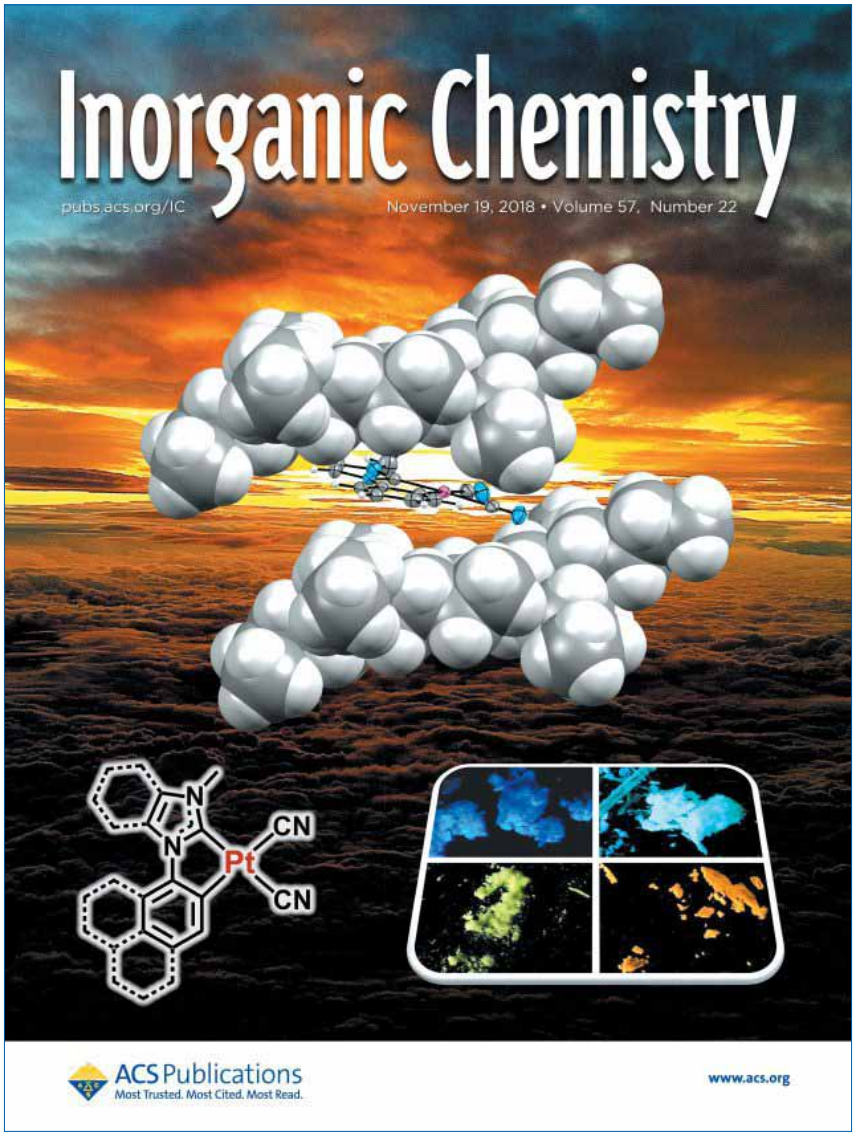
A01 班 加藤 昌子教授の論文が Inorg. Chem. に掲載され Cover に採択されました

Phosphorescence Properties of Discrete Platinum(II) Complex Anions Bearing NHeterocyclic Carbenes in the Solid State

Tomohiro Ogawa, W. M. C. Sameera, Daisuke Saito, Masaki Yoshida , Atsushi Kobayashi , and Masako Kato

Inorg. Chem., **2018**, 57 (22), 14086–14096. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b01654

Four anionic Pt(II) complexes bearing N-heterocyclic carbenes (NHCs) were synthesized as tetra-n-butylammonium salts, affording discrete Pt(II) complexes surrounded by the bulky cations in the crystalline states. Depending on the π-extension site of the NHC ligand, these crystals exhibit luminescence with different colors. Their strong luminescence properties were rationalized by spectroscopic measurements and theoretical calculations.

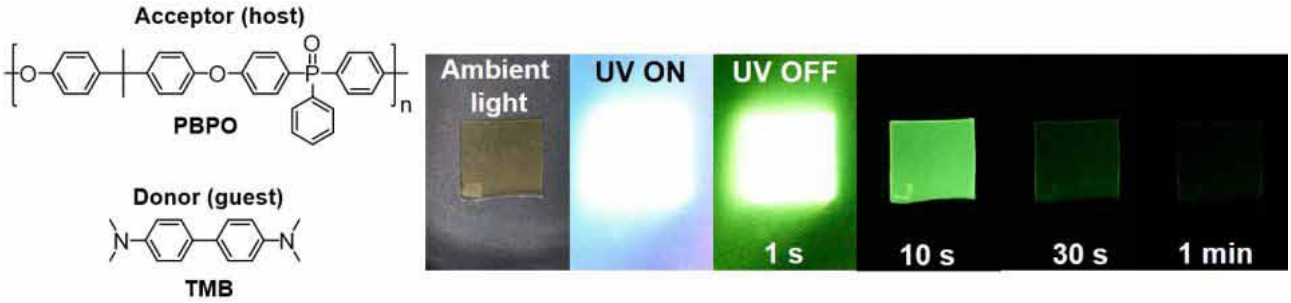


A02 班 嘉部 量太 助教の論文が Advance Materials に掲載され Frontispiece に採択されました

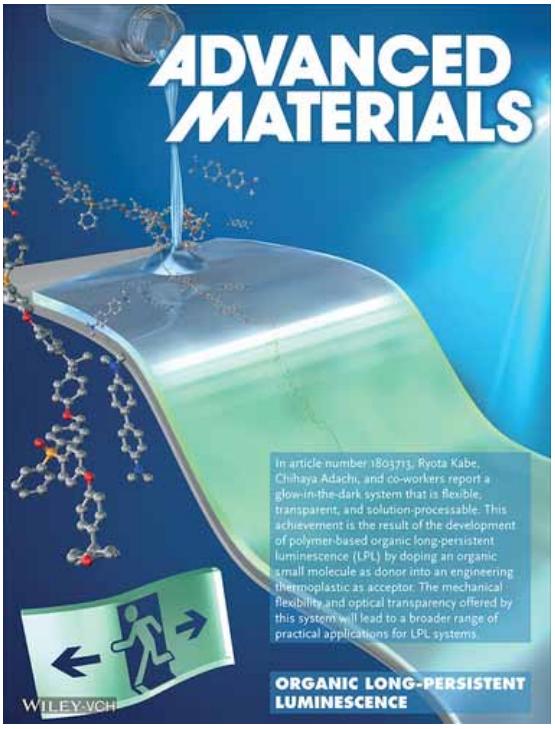
Organic Long-Persistent Luminescence from a Flexible and Transparent Doped Polymer
Z. Lin, R. Kabe, N. Nishimura, K. Jinnai, C. Adachi
Advance Materials, **2018**, 30, 1803713. DOI: 10.1002/adma.201803713

透明フレキシブル有機蓄光

有機蓄光システムのアクセプター材料として、エンジニアリングプラスチックの一種であるアクセプター性ポリマーを用いることでフレキシブルかつ透明な有機蓄光フィルムを実現しました。



Frontispiece に採択されました



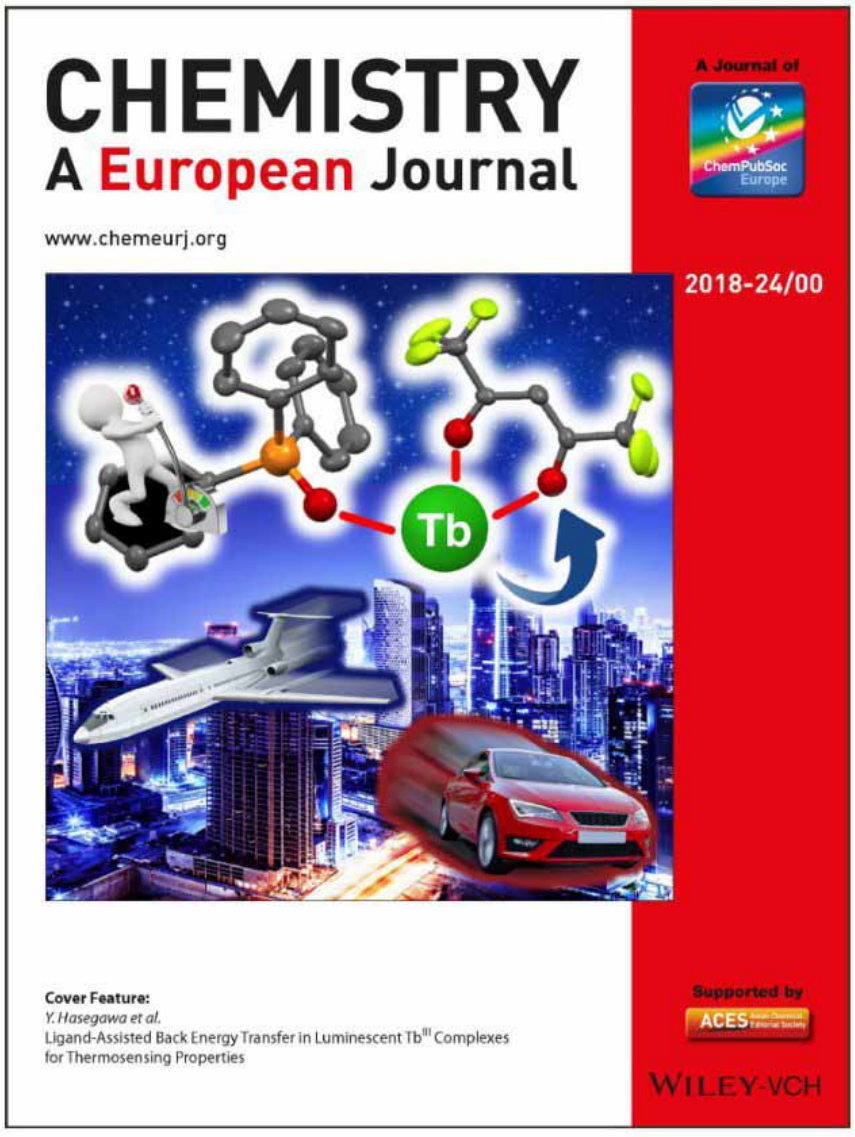
A03 班 長谷川 靖哉教授の論文が Chem. Eur. J. に掲載され Cover Feature に採用されました

Ligand-Assisted Back Energy Transfer in Luminescent TbIII Complexes for Thermosensing Propertie

M. Yamamoto, Y. Kitagawa, T. Nakanishi, K. Fushimi, Y. Hasegawa

Chem. Eur. J., **2018**, 24, 17719–17726. DOI: 10.1002/chem.201804392

結晶中における光増感配位子と希土類イオンのエネルギー移動過程は補助配位子であるホスフィンオキシド分子が影響を与えていることを初めて明らかにしました。この新しい知見は感温型発光体の設計に重要な指針を与えます。



A02 班 伊藤 傑 准教授の論文が CrystEngComm に掲載され Outside Back Cover に採択されました

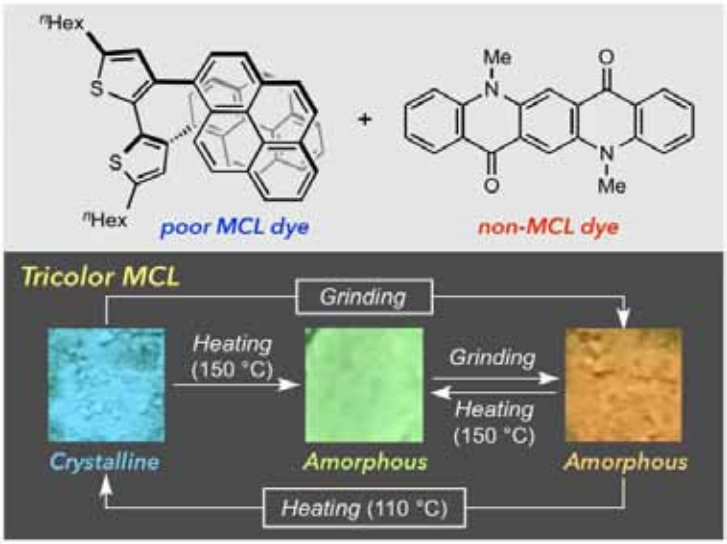
Tricolor Mechanochromic Luminescence of an Organic Two-Component Dye: Visualization of a Crystalline State and Two Amorphous States

S. Ito, G. Katada, T. Taguchi, I. Kawamura, T. Ubukata and M. Asami

CrystEngComm, **2019**, 21, 53-59. DOI: 10.1039/C8CE01698D

有機二成分色素の三色間メカノクロミック発光：結晶状態と二つの非晶質状態の可視化

一般に、機械的刺激に応答して発光色が変化するメカノクロミック発光（MCL）特性を有する色素は、単一成分の色素です。今回、MCL 特性の低い有機色素と MCL 特性をもたない有機色素を混合した二成分色素によって、三色間の MCL を実現できることを見出しました。三色間 MCL のメカニズムは、MCL 特性の低い有機色素が、機械的刺激によって結晶と二種類の非晶質との間で相転移することに由来すると考えられます。



A02 班 後藤 仁志准教授の論文が Chirality に掲載されました

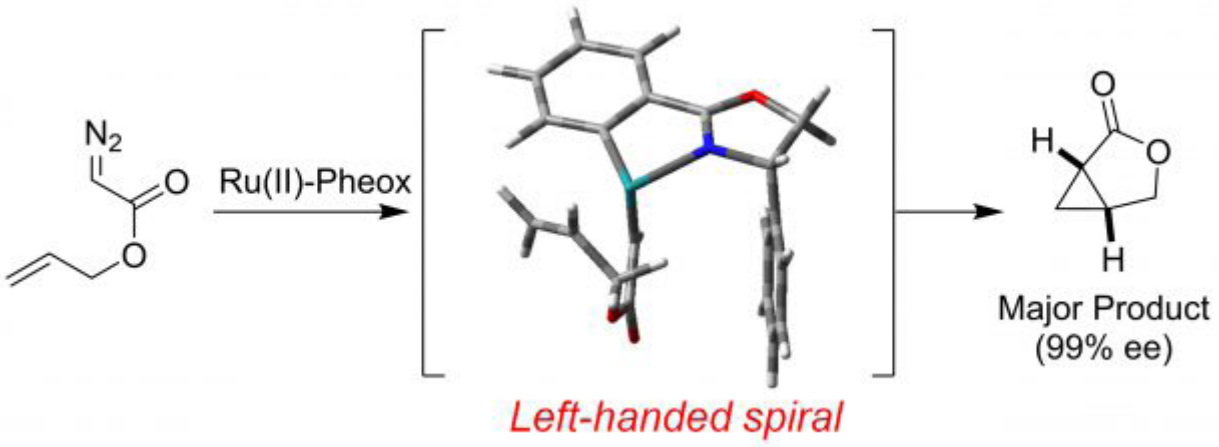
Computational Chemical Analysis of Ru(II)-Pheox-catalyzed Highly Enantioselective Intramolecular Cyclopropanation Reactions

Yoko Nakagawa, Naofumi Nakayama, Hitoshi Goto, Ikuhide Fujisawa, Soda Chanthamath, Kazukata Shibatomi, Seiji Iwasa

Chirality, **2019**, 31, 52-61. DOI: 10.1002/chir.23033

Ru-Pheox 触媒による高エナンチオ選択的分子内シクロプロパン化反応に対する計算化学解析

Ru(II)-Pheox 錯体により触媒された分子内シクロプロパン化反応について、X 線結晶構造解析および DFT 計算による安定構造の探索と反応機構の解析を行った。反応の出発構造となる Ru 錯体の配座探索により、この反応で見られる高いエナンチオ選択性は主生成物を優位に生成する立体構造の安定性に起因することが明らかとなりました。本研究で行った一連の計算技術は、錯体の組成や構造が類似するソフトクリスタルの合成や反応機構の解明に応用することができます。



A01 班 酒田 陽子 准教授が A01 班 生越 友樹 教授らと共同研究した成果である論文が Inorg. Chem. に掲載され Cover に採択されました

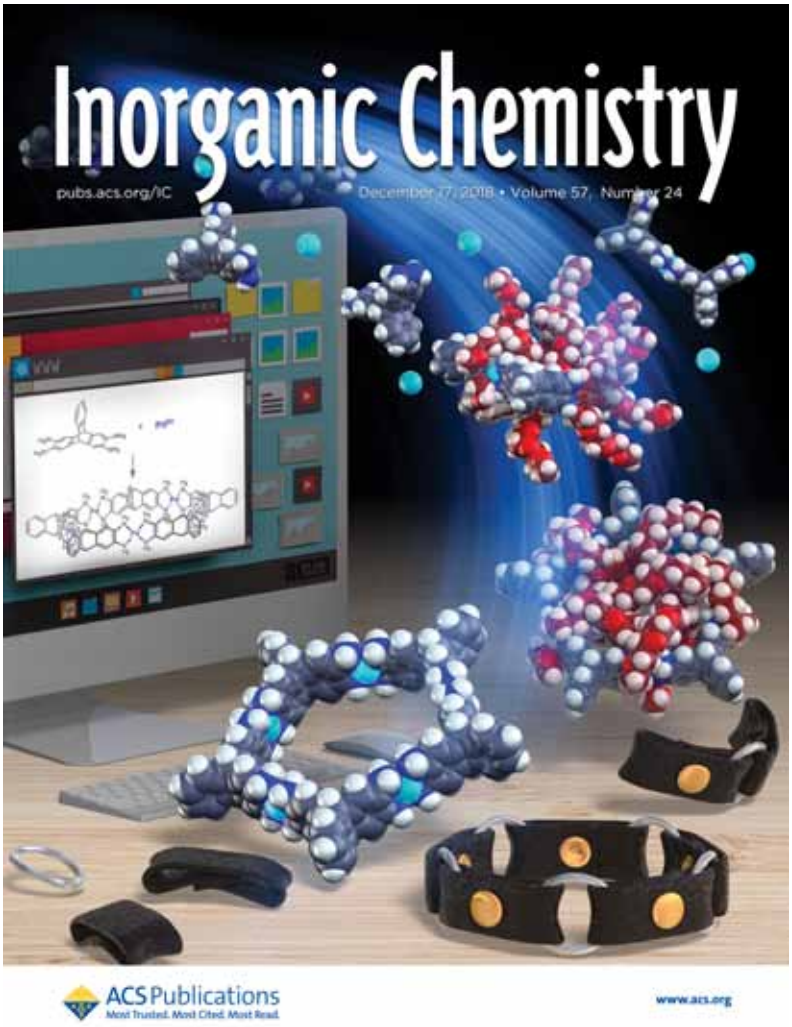
Metallonanobelt: A Kinetically Stable Shape-Persistent Molecular Belt Prepared by Reversible Self-Assembly Processes

Y. Sakata, R. Yamamoto, D. Saito, Y. Tamura, K. Maruyama, T. Ogoshi, and S. Akine

Inorg. Chem., **2018**, 57(24) , 15500–15506. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b02804

メタロナノベルト：可逆的な自己集合プロセスによって形成された速度論的に安定な剛直なベルト状分子

トリエチレングリコール鎖を持つピラー [6] アレーンをテンプレートとして用いて、屈曲型の配位子であるテトラアミノトリプチセンと Pd^{2+} の自己集合により、五核の環状ベルト状錯体（メタロナノベルト）を選択的に構築しました。このメタロナノベルトは構造的自由度が低い剛直な分子であり、テンプレートを除いても溶液中で安定であることが明らかになりました。



A01 班 榊茂好シニアリサーチリーダーの論文が J. Am. Chem. Soc. に掲載されました

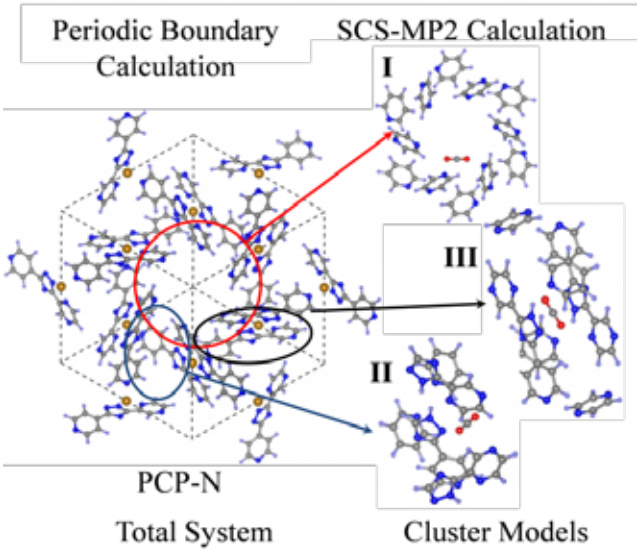
Theoretical Insight into Gate-Opening Adsorption Mechanism and Sigmoidal Adsorption Isotherm into Porous Coordination Polymer

J. Zheng, S. Kusaka, R. Matsuda, S. Kitagawa, and S. Sakaki

J. Am. Chem. Soc., **2018**, 140, 13958-13969. DOI: 10.1021/jacs.8b09358

多孔性　配位高分子への gate-opening 吸着とサイン関数的吸着等温線の理論的解明

柔軟な構造を持つ配位高分子は、結晶性物質であるが、多孔性で、その空孔に気体分子を吸着する。多くの場合、吸着はラングミュア等温線に従って起きるが、構造が柔軟な場合、吸着に伴い構造変化が起こり、ラングミュア的でなく、サイン関数的な吸着等温線をしめす。この吸着等温線はラングミュアーフロインドリッヒ式に従うが、なぜ、構造変化をともなう気体分子吸着でラングミュア等温線でなく、ラングミュアーフロンドリッヒ式に従うのか、物理化学的に理解できていなかった。この研究では、鉄 (II) 錯体を骨格に含む柔軟な構造を持つ配位高分子への二酸化炭素の吸着を検討し、吸着サイトが I, II, III の３種類あること、吸着サイト I への吸着はラングムイア等温線に従って進行すること、吸着サイト II および III への吸着は、空孔の歪みエネルギーが大きく〔すなわち、歪みにくいため〕、吸着が起こりにくい、しかし、９分子が同時に吸着するとその歪みエネルギーに打ち勝って吸着が進行すること、を理論計算から明らかにした。９分子の二酸化炭素が同時に吸着サイト II と III に吸着する場合は吸着平衡式が $\theta = \frac{K(p/p_0)^9}{1+K(p/p_0)^9}$ で示される。なお、K は吸着の平衡定数である。この結果、吸着等温線はサイン型になることを明らかにした。したがって、構造変化を伴うことがサイン関数型の吸着等温線の原因でなく、複数分子が同時吸着することが真の原因であることを明らかにした。これまで、構造変化を伴う吸着と吸着等温線との関係が明確になっていなかったが、本研究でその点を明らかにし、物理化学的な正しい理解を示した。



A01 班 榊茂好シニアリサーチリーダーの論文が J. Phys. Chem. C に掲載されました

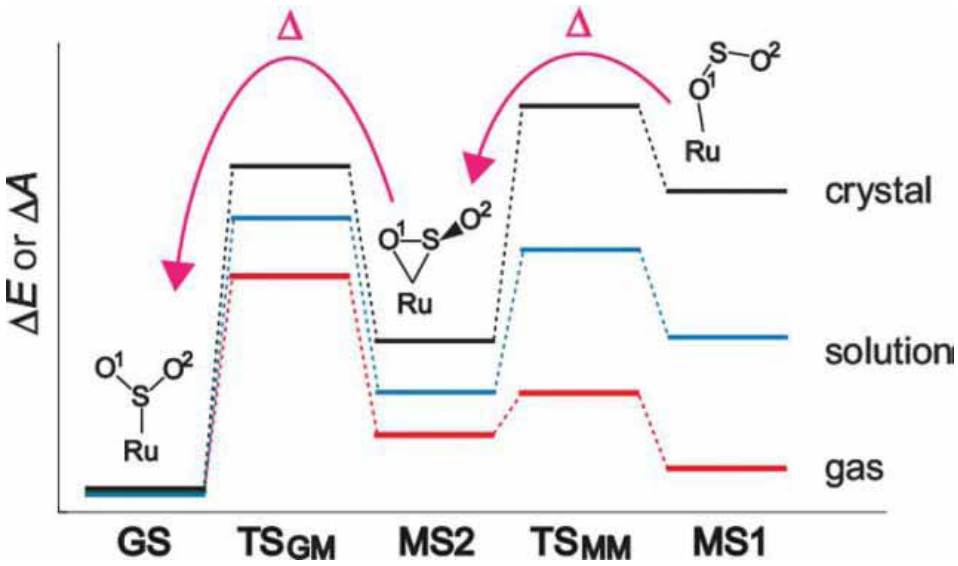
QM/MM Approach to Isomerization of Ruthenium(II) Sulfur Dioxide Complex in Crystal; Comparison with Solution and Gas Phases

Shinji Aono and Shigeyoshi Sakaki

J. Phys. Chem. C, **2018**, 122, 20701-20716. DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b04774

結晶中のルテニウム (II) 二酸化イオウ錯体の異性化反応の QM/MM 研究：
溶液中および気相中との比較

分子性結晶内での化学反応は、結晶が柔軟で、化学反応の遷移状態を許容する場合に進行する。したがって、結晶内化学反応の理論研究は溶液内や気相中に比べて、結晶効果を取りこむ必要があることから困難である。その結果、結晶内での化学反応の詳細な理論研究はほとんど行われていない。ルテニウム（ＩＩ）二酸化イオウ錯体は光励起により配位異性体を生成し、熱的に安定構造に緩和することから分子記憶素子のプロトタイプとして期待され、実験研究が行われている。我々は、周期境界条件 QM/MM 法を開発しているが、その方法をこの異性化反応に応用し、異性体の相対安定性は気相中と溶液中、結晶中で異なるが、溶液中と結晶中では良く似ている、しかし、活性障壁は溶液中と結晶中とで異なることを理論計算から明らかにした。理論計算から求められた活性障壁は実験結果と矛盾していない。結晶内化学反応の先駆的理論研究である。



平成３０年度ソフトクリスタル領域会議 ②

９月に開催された領域会議①に続き、２０１８年１０月１２日 (金) にソフトクリスタル領域会議②が、東京大学生産技術研究所で行われました。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１６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。領域事務局からの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織り交ぜ、会議前半では５名の先生方にご講演頂き、続くコーヒーブレイクを挟んで、さらに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、領域会議①の時と同様に、専門の異なる研究者の視点からの意見や質疑応答の場を借りての共同研究提案も数多くなされ、続く意見交換会でも講演者と参加者の間で議論が続きました。会議後半も同様に、６名の先生方からご講演頂きました。講演会終了後も会場内の各所で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、この会議で得られた情報を元に、共同研究によって他の研究者の知識や経験の力を借りて研究を深化させ、学理を究めるための足掛かりとなる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、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　末延 知義（大阪大学 , A02-02 研究分担者）

【プログラム】

日時：　2018 年 10 月 12 日（金）9：00-15：00（意見交換会含む）
会場：　東京大学生産技術研究所（東京都目黒区駒場 4-6-1 駒場 II キャンパス）

9:00-9:05　開会の挨拶：加藤昌子、連絡・注意事項：石井和之
9:05-9:22　A03　新たな光機能を付与したペロブスカイト材料の開拓
　　木下卓巳（東大院総合）
9:23-9:40　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
　　塩塚 理仁（名工大院工）
9:41-9:58　A01　多孔性分子導体を基盤とした導電性ソフトクリスタルの創製
　　井口 弘章（東北大院理）
9:59-10:16　A01　金属酸化物ソフトクリスタルの創製と機能制御
　　鈴木 康介（東大院工）
10:17-10:34　A01　フェロセン環状オリゴマーを鍵とする２次元ソフトクリスタルの創成
　　佐藤 弘志（東大院工）

　　休憩（コーヒーブレイク）

10:45-11:02 A01 粉末結晶解析による有機ベイポクロミック結晶の創製と結晶転移機構の解明
植草 秀裕（東工大理）
11:03-11:20 A01 柱型環状分子を基にした弱刺激応答性ソフトクリスタルの創成
生越 友樹（金沢大生命研）
11:21-11:38 A01 内在性細孔を持つイオン性結晶を用いた格子欠陥誘起型ソフトクリスタルの創製
酒田 陽子（金沢大理工）
11:39-11:56 A02 分子結晶における励起状態と発光過程の理論的解明
岩佐 豪（北大院理）
11:57-12:14 A02 分子配列能を備えた多孔性結晶細孔におけるソフトクリスタリゼーション法の開発
田代 省平（東大院理）

12:15-12:59 意見交換会（昼食）

13:00-13:17 A03 班 ソフトクリスタルの物性・機能開拓
宮武 智弘（龍谷大理工）
13:18-13:35 A03 ソフトクリスタルの熱的特性精密測定と熱・分光イメージングによる熱応答制御
森川 淳子（東工大物質理工）
13:36-13:53 A03 ソフトキラル分子結晶による刺激応答性室温円偏光蓄光材料の創生
平田 修造（電通大院情報理工）
13:54-14:11 A03 ソフトクリスタルにおける刺激応答構造変化の 1 粒子発光観測
立川 貴士（神戸大分子フォトサイエンス研究センター）
14:12-14:29 A03 テーブルトップ型超高速電子線を用いたソフトクリスタルの光誘起現象の動画撮影
羽田 真毅（岡山大自然）
14:30-14:47 A03 電場応答性ソフトクリスタルの光電子デバイスへの応用
大久保 貴志（近大理工）
14:47-15:00 閉会の挨拶 加藤昌子

Vapochromic Materia

IS PhD Student Live 2018　Encouragement Award

2018 年 7 月 4 日受賞

Mengfei Wang（D2）A03-01 班研究代表者　石井 和之 研究室

Electrochemical CO_2 Reduction by a Rhenium(I) Phthalocyanine Complex

IIS PhD Student Live 2018（東京、東京大学生産技術研究所）2018 年 7 月 4 日

第 30 回配位化合物の光化学討論会　優秀ポスター賞

2018 年 7 月 15 日受賞

齊部 佑紀（M2）A03-01 班研究代表者　石井 和之 研究室

赤色光励起による 9 族有機金属フタロシアニンのホルムアルデヒド生成反応

第 30 回配位化合物の光化学討論会（北海道、定山渓ビューホテル）2018 年 11 月 11 日～ 13 日

多孔性結晶の構成要素を原料とした規則構造ゲル合成法の開発

小門 憲太

北海道大学大学院理学研究院・助教

（A01 公募班　研究代表者）

ゲルは身の回りにありふれたソフトな材料ですが、その分子構造は３次元に繋がった巨大な網目状高分子であり、形状や網目構造を制御することは大変困難な課題です。私たちの研究グループでは、高い配列秩序を持つハードな「結晶」の構成要素を原料にすることで、形状や網目構造を自在に制御できる新しいゲルの合成法（結晶架橋法）を開発してきました[1]（図 1）。ここで用いる結晶には架橋反応を行なうための空間が必要であり、Metal-Organic Framework（MOF）と呼ばれる多孔性結晶を用います。結晶架橋法によって得られるゲルの形状は元の MOF の多面体形状を正確に反映し、どのような形状・サイズの MOF でも多面体ゲルへと変換することができます[2,3]（図 1a）。また、コアシェル MOF を用いることで、外形だけでなく中空形状を制御した中空多面体ゲルを作製することもできます[4]（図 1b）。異方的な結晶構造を有する MOF を原料に用いることで可逆的に異方伸縮するゲルを作製することも可能です[5,6]（図 1c）。これらはハードな「結晶」から創り出す「ソフトクリスタル」の一種であると考え、人工筋肉デバイスなどへの応用を指向して研究を進めています。

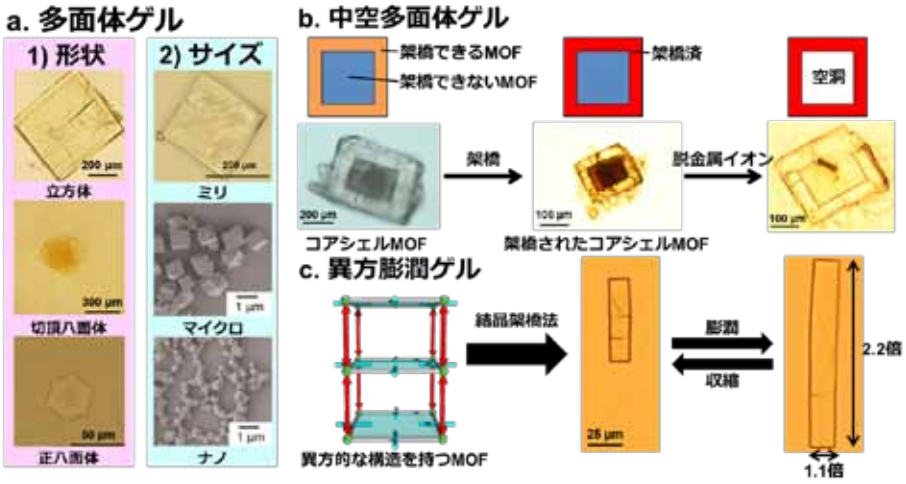


図 1.　結晶架橋法で作製された規則構造ゲル。

[1] K. Kokado, *Polym. J.* 49 (9), 345–353 (2017) DOI: 10.1038/pj.2016.122

[2] T. Ishiwata, Y. Furukawa, K. Sugikawa, K. Kokado, K. Sada, *J. Am. Chem. Soc*. **135** (14), 5427–5432 (2013) DOI: 10.1021/ja3125614

[3] Y. Furukawa, T. Ishiwata, K. Sugikawa, K. Kokado, K. Sada, *Angew. Chem. Int. Ed*. **51** (42), 10566–10569 (2012) DOI: 10.1002/anie.201204919

[4] T. Ishiwata, A. Michibata, K. Kokado, S. Ferlay, M. W. Hosseini, K. Sada, *Chem. Commun*. **54** (12), 1437–1440 (2018) DOI: 10.1039/c7cc07158b

[5] T. Ishiwata, K. Kokado, K. Sada, *Angew. Chem. Int. Ed*. **56** (10), 2608–2612 (2017) DOI: 10.1002/anie.201611338

[6] K. Kokado, T. Ishiwata, S. Anan, K. Sada, *Polym. J*. **49** (9), 685–689 (2017) DOI: 10.1038/pj.2017.32

分子結晶における励起状態と発光過程の理論的解明

岩佐　豪
北海道大学大学院理学研究院・助教
（A02 公募班　研究代表者）

励起状態分子からの発光過程は、通常は垂直励起状態からポテンシャルエネルギー面上を下り、ある励起状態に留まる場合は一定の確率で発光して基底状態に戻るということが、教科書に書いてあります。最近は電子状態計算によってこのような過程を調べて実験と比較してその解析ができるようになってきました。計算機の性能も向上し、例えば配位子保護の金クラスターのような大きな分子の励起状態であっても、単分子であればその高位励起状態を丹念に調べるようなことも現実的な時間の中で実行できるようになってきています[1]。一方で、分子結晶といった凝縮系の励起状態を調べようとすると、分子間相互作用を考慮したモデルを踏まえて適切な近似が必要になります。凝縮系では、分子間相互作用によって発光量子収率の向上[2]、あるいは場合によって単分子では蛍光を示す分子が凝集することによって燐光を示すようになることも知られています[3]。このような現象は、ボトムアップ的に考えれば、励起状態からの緩和経路が分子間相互作用によって変調される、つまりポテンシャルエネルギー面を考えたときに、単分子では行きやすかった道が、分子間相互作用によって通りにくくなっていることなどが原因と考えられます。あるいは、分子間の相互作用が強く、単なる構造緩和の経路を変えるだけでなく、2 分子あるいは数分子間に広がった新たな電子励起状態を形成することもあります[4]。このように分子結晶の発光を調べる場合には、分子間相互作用を適切に考慮した励起状態からの緩和経路を調べる必要があります。本研究では、そのような方法論を整備していき、領域内のメンバーと連携しながら分子結晶における発光過程を解明することを目指しています。

[1] M. Ebina, T. Iwasa, Y. Harabuchi, T. Taketsugu, *J. Phys. Chem. C* **122**, 4097-4104 (2018). DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b12723.
[2] K. Kokado, T. Machida, T. Iwasa, T. Taketsugu, and K. Sada, *J. Phys. Chem. C* **122**, 245-251 (2018). DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b11248.
[3] M. Sugiuchi, J. Maeba, N. Okubo, M. Iwamura, K. Nozaki, and K. Konishi, *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 17731-17734 (2017). DOI: 10.1021/jacs.7b10201.
[4] T. Seki, N. Tokodai, S. Omagari, T. Nakanishi, Y. Hasegawa, T. Iwasa, T. Taketsugu, and H. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 6514-6517 (2017). DOI: 10.1021/jacs.7b00587.

ソフトクリスタルを構成する分子集団の構造変型ダイナミクスの実時間観測

岩村 宗高
富山大学大学院理工学研究科（理学）・講師
（A03公募班　研究代表者）

金や白金などの金属原子の間に働く弱い結合性相互作用である金属原子間相互作用は、ソフトクリスタル中で重要な役割を果たします。例えば、金属原子間の反結合―結合性軌道の電子遷移エネルギーが距離に強く依存することは、メカノクロミズムなどの発光特性をソフトクリスタルに与えます。我々は、こうした金属錯体による会合体の励起状態のダイナミクスを調べるため、超高速時間分解分光法を用いた研究を進めています。[1,2]

以前、水溶液中で会合体を形成するジシアノ金錯体が、テトラエチルアンモニウムの共存下で、特に大きな会合体を形成することを見出しました。[3] この大きな会合体について、ソフトクリスタル中の分子集団のモデルケースとして着目し、これを対象とした超高速時間分解分光実験を行いました。溶液中の会合体では、結晶系よりも超高速のダイナミクスをより精細に分析できます。しかしながら、溶液中には複数の会合種が共存するため、各会合体からの信号を分離し、観測された吸収帯の帰属を正確に行う必要があります。我々は、金原子間に結合が生じた際に生じる振動が吸収信号の変調として表れることに着目し、観測波長ごとに現れる振動数の違いに基づき[3] 3量体、4量体、5量体の各吸収帯の帰属を行いました（図1）。この手法は、複数の会合種が混在する溶液中での金属原子間相互作用が働く凝縮系の励起状態ダイナミクスの研究に広く応用できると考えています。なお、これらの内容は近日出版される JPC Letters に cover art とともに記事として採択されました。[4]

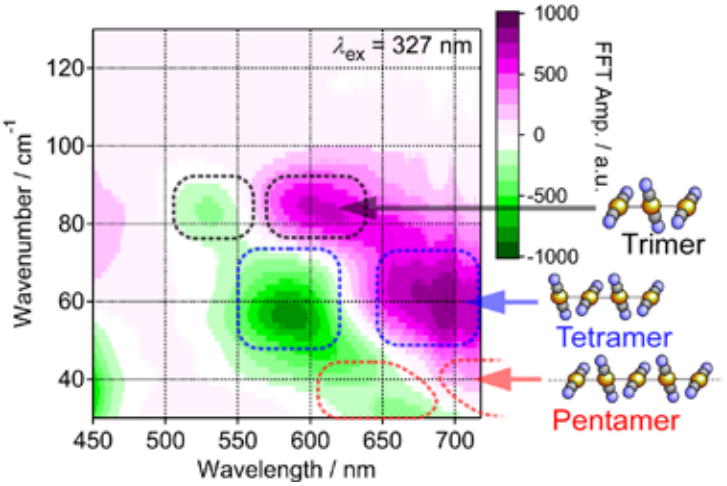


図1　ジシアノ金水溶液の過渡吸収の振動信号の振動数（縦）と観測波長（横）の2次元プロット[4]

1. M. Iwamura, K. Nozaki, S. Takeuchi, T. Tahara, *J. Am. Chem. Soc*. **135**, 538-541 (2013). DOI: 10.1021/ja310004z.
2. M. Iwamura, R. Wakabayashi, J. Maeba, K. Nozaki, S. Takeuchi, T. Tahara, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 5103-5107 (2016). DOI: 10.1039/C5CP06651D.
3. R. Wakabayashi, J. Maeba, K. Nozaki, M. Iwamura, *Inorg. Chem.* **55**, 7739-7746 (2016). DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b01205.
4. M. Iwamura, K. Kimoto, K. Nozaki, H. Kuramochi, S. Takeuchi, T. Tahara, *J. Phys. Chem. Lett*. **9**, 7085-7089 (2018). DOI: 10.1021/acs.jpclett.8b03139.

新学術領域「ソフトクリスタル」ニュースレター
第 6 号 平成 31 年 2 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©2019 Soft Crystal. All Rights Reserved.