

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.7

May, 2019



SOFT CRYSTAL TODAY

粉末結晶解析による有機ベキクロミック結晶の創製と 結晶転移機構の解明 (植草 秀裕)	1
ソフトクリスタルの放射光その場構造観測 (西堀 英治)	3
相転移挙動を示す発光性の希土類配位高分子の探求 (長谷川 靖哉) ..	5

TOPICS	7
--------------	---

PERSONNEL	16
-----------------	----

AWARDS	17
--------------	----

REPORT

平成30年度ソフトクリスタル領域会議 ③	18
第3回公開シンポジウム	20
2018年度第2回ソフトクリスタル領域全体会議	22

FRONTIER

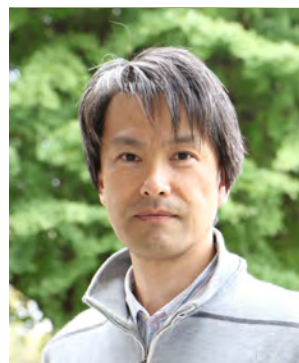
多孔性分子導体を基盤とした導電性 ソフトクリスタルの創製 (井口 弘章)	24
分子配列能を備えた多孔性結晶細孔における ソフトクリスタリゼーション法の開発 (田代 省平)	25
弱い分子間相互作用から成る励起子拡散が抑制された 重原子フリー共役分子結晶からの蓄光特性 (平田 修造)	26

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

東京工業大学理学院・准教授

(A01 公募班 研究代表者)



クロミズムは「外部刺激による可逆的な色変化」として知られます。色変化を引き起こす原因として、多様な外部刺激が考えられますが、それぞれに対応したクロミズム名称があり、熱（加熱・冷却）によるサーモクロミズム、光照射によるフォトクロミズム、圧力による圧電クロミズム、磨砕によるメカノクロミズム、ベイポクロミズム（蒸気）などです。結晶状態でのクロミック現象は、分子の構造変化、分子配列変化が結晶状態を保ったまま起きることを意味し、「柔らかい結晶」のイメージそのものです。中でも蒸気によるベイポクロミズムは、他の外部刺激と比較して、「ソフトな刺激に反応するソフトクリスタル」の研究と言えます。例えば有害な蒸気（ガス）を検出する方法として、ベイポクロミズムを示す結晶の作製や、その原理解明は重要です。

本研究では有機物結晶のベイポクロミズムをターゲットとし、結晶構造解析による機構解明を目指しています。有機結晶と蒸気との相互作用には図1のようなケースがあり、いずれも結晶中の分子配列と分子間相互作用が変化しますが、加えて分子構造変化があれば、より確実に結晶の色変化が期待されます。有機分子のコンフォメーションが変化する例はありますが、次に示す分子構造変化は少し珍しいかもしれません。図2のアミノイソフタル酸水和物結晶は薄桃色ですが、アセトニトリル蒸気に暴露すると黄色に変化し、湿度により元に戻るベイポクロミズムを示します。有機化合物蒸気により脱水和転移が起きる興味深い例ですが、色変化の直接の原因は結晶中の分子配列変化（分子間相互作用）ではありません。水和物結晶中では多数の水素結合によりアミノイソフタル酸は双性イオンとして存在しますが、水分子が脱離すると水素結合が組み変わり、プロトン転移した中性分子が安定となります。この電子状態変化により色変

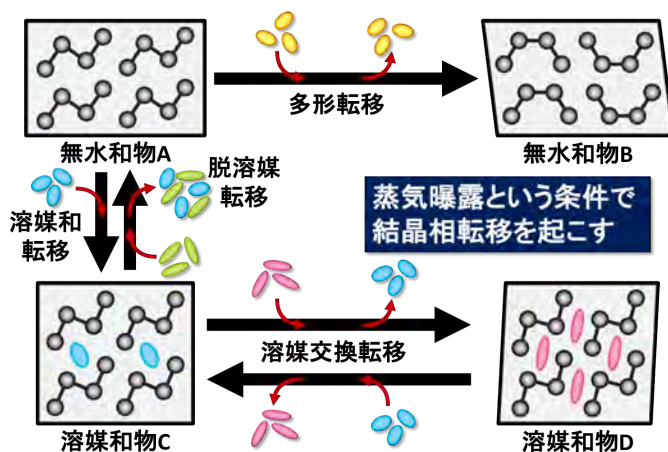


図1 蒸気暴露と結晶転移

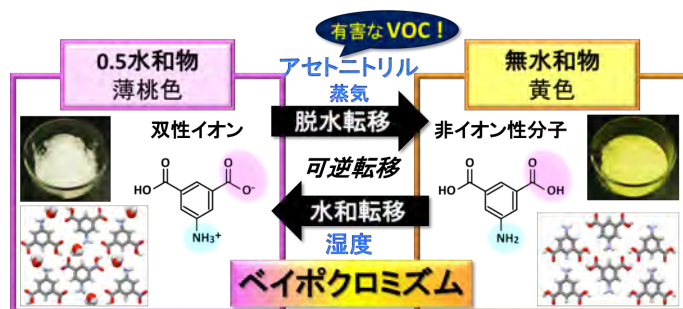


図2 アミノイソフタル酸のベイポクロミズム

化化合物蒸気により脱水和転移が起きる興味深い例ですが、色変化の直接の原因は結晶中の分子配列変化（分子間相互作用）ではありません。水和物結晶中では多数の水素結合によりアミノイソフタル酸は双性イオンとして存在しますが、水分子が脱離すると水素結合が組み変わり、プロトン転移した中性分子が安定となります。この電子状態変化により色変

化が引き起こされることを明らかにしました¹⁾。

水和・脱水和がプロトン移動（双性イオン・中性分子）を引き起こすという新しいメカニズムは、抗菌剤ピペミド酸三水和物結晶にも見られます。この系は無色の三水和物結晶が、有機化合物蒸気暴露により黄色の無水和物結晶に変化します。脱水和により結晶が粉末状に崩壊するため、黄色結晶の構造は、粉末未知結晶構造解析により決定しました。最近の実験室系で 20 μ m サイズの単結晶構造解析が可能です。粉末結晶しか得られない場合でも、この様に粉末解析が可能です²⁾。図3のように脱水和前後の分子配列は類似していますが、積層のずれと水素結合様式の変化により分子間プロトン移動が起き、双性イオンが中性分子となって分子内水素結合で安定化していました³⁾。プロトン移動は固体 NMR から確認しています。クロミズム現象では、理論化学計算

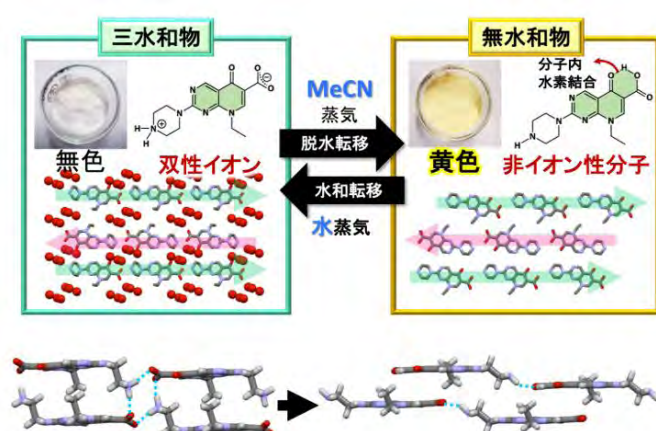


図3 ピペミド酸のベイポクロミズムと結晶構造変化

で UV/Vis スペクトルを計算し、実測スペクトルと比較しました。双性イオン状態分子の計算には手こずりましたが、分子内 CT で色変化が説明できました。現象解明には、材料、構造解析、分光、そして理論計算と多くの側面があり、専門家のご支援が不可欠です。現在、蒸気暴露で分子が結晶に取り込まれる機構によるベイポクロミズム結晶を設計しています。結晶構造設計とクロミズム機構の設計を行い、総合的な有機ベイポクロミズム機構解明につなげる計画です。

- 1) K. Fujii, A. Sakon, A. Sekine, H. Uekusa, *Cryst. Growth Des.*, **11**, 4305-4308(2011) DOI: [10.1021/cg2010437](https://doi.org/10.1021/cg2010437)
- 2) 植草秀裕, 藤井孝太郎, *日本結晶学会誌*, **53** 163-169 2011 DOI: [10.5940/jcrsj.53.163](https://doi.org/10.5940/jcrsj.53.163)
- 3) A. Sakon, A. Sekine, H. Uekusa, *Cryst. Growth Des.*, **16**, 4635-4645(2016) DOI: [10.1021/acs.cgd.6b00719](https://doi.org/10.1021/acs.cgd.6b00719)



ソフトクリスタルの放射光 その場構造観測

西堀 英治

筑波大学数理物質系・教授

(A02 公募班 研究代表者)



我々のグループでは、微弱な外部刺激に応答し特性変化する「ソフトクリスタル」の結晶構造の外部刺激に伴う変化を、放射光を利用した単結晶 X 線回折、粉末 X 線回折、二体分布関数測定 (Pair Distribution Function 測定: 以下 PDF 測定) などの回折・散乱法に基づく手法で、その場観察により解明することを目的として研究を行っています。また、それ以外にも、領域内の研究者との共同研究により、放射光を用いて単結晶 X 線回折、粉末 X 線回折により、領域内で発見された新規物質の構造決定も進めています。今回は、私がこの研究を進めることになった経緯と、SPring-8 で開発されたバイポクロミズムのその場観察を目指した測定システムについて紹介します。

金属錯体にテトラヒドロフラン (THF) の蒸気をさらすことで、THF を吸着する現象について、SPring-8 の放射光粉末 X 線回折を利用してその場観察し、結晶を保った形で、THF 吸着相と THF 脱離相の間を結晶 - 結晶転移として変換可能なことを示したのは 2006 年のことでした¹。その後、医薬品の粉末について水蒸気下での構造変化を SPring-8 でその場観察したのが 2015 年のことです²。こうした研究を進めつつ、SPring-8 の粉末回折ビームライン (Beamline:BL) でパートナーユーザーを務め、BL 担当者 河口市吾博士の装置開発への協力を行っていました。河口市博士からガス吸着放射光 X 線その場観察装置を改良することで溶媒吸着放射光 X 線その場観測装置ができそうだと聞いたのは、1 年以上前のことだと記憶しています。新学術領域「ソフトクリスタル」が立ち上がったことを知り、「蒸気にさらす」というキーワードを見つけて、私の経験や BL で開発を進めている装置が役立つのではないかと考えて申請し、公募研究に加えていただけることになりました。2018 年 5 月の公開シンポジウムに参加すると、A02 計画班の末延先生より声をかけていただき、最初の共同研究がスタートしました。まだ立ち上げ段階だった SPring-8 の装置でバイポクロミズムを示す Mn 錯体のその場観察を 6 月に行いましたが、準備が不十分でうまく行きませんでした。この結果を SPring-8 の河口市博士にフィードバックすることで溶媒吸着装置の立ち上げが進んだと思っています。

現状の装置の制御パネルと写真を図 1 に示します。現在では、溶媒蒸気の圧力をその到達速度も含めて制御し、試料に吸着することが可能です。試料を真空にする到達速度も可変であり、溶媒蒸気とともに大気や乾燥ガスを流すこともできます。“蒸気にさらす”を制御しつつ放射光実験が可能な環境が整ったと言えます。

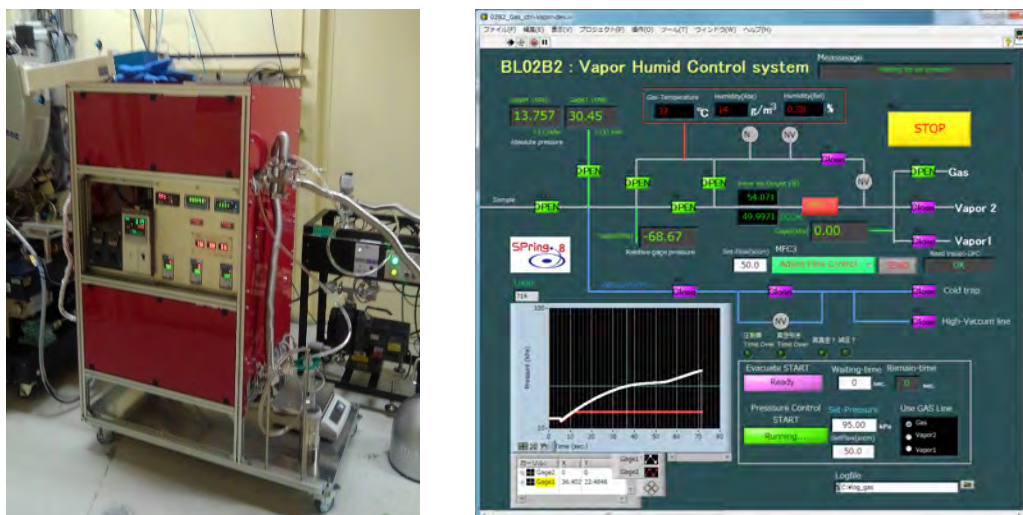


図1 溶媒吸着放射光その場観察装置とその操作パネル

立ち上がった装置を用いて、A02 班阪大末延先生、A01 班名工大塩塚先生との共同研究を進めています。研究を進めてみてわかったことは、吸着条件を制御できるようになると、実験条件を正確に決めておいた上で実験しないとパラメータの変化で再現性が取れないという問題でした。大気と混ぜて吸着させる際に、たまたま湿気が高かったりすると試料が水を吸着したりすることも見られました。この問題を解決すべく、実験室での装置開発を進めています。SPring-8の装置のデッドコピーです。2019年の2月末にはSPring-8の河口博士に筑波大に来ていただいて制御ソフトや各パーツ制御の確認をしてもらいました。来年度のSPring-8のマシントイムが始まる4月までには立ち上がる予定です。実験の効率化が期待できるため、ベイポクロミズム放射光その場観察に興味のある方々とのさらなる共同研究へと発展させたいと思っています。

- [1] M. Kondo, M. Murata, H. Nishihara, E. Nishibori, S. Aoyagi, M. Yoshida, Y. Kinoshita, M. Sakata. *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 5461-5464 (2006). DOI: [10.1002/anie.200600933](https://doi.org/10.1002/anie.200600933)
- [2] N. Mizuno, E. Nishibori, M. Oka, T. Jomori, M. Takata, T. Kumasaka, *J. Pharm. Sci.* **104**, 2482-2488 (2015). DOI: [10.1002/jps.24486](https://doi.org/10.1002/jps.24486)

相転移挙動を示す発光性の希土類配位高分子の探求

長谷川 靖哉

北海道大学大学院工学研究院・教授

(A03 公募班 研究代表者)



希土類錯体は色純度の高い発光（発光スペクトルの半値幅が 10 nm 以下）を示すことから、錯体化学分野だけでなくディスプレイ等の発光材料分野からも注目されています。また、その発光寿命は数百マイクロ秒であることから生体マーカーなどへ応用する研究も報告されています。私たちは希土類イオンを非対称配位子場に置くことで、電子遷移の許容化および発光量子効率の増大を報告してきました。さらに、希土類錯体を積層・高分子化することで、振動構造の制御やエネルギー移動効率の増大を報告してきました^[1]。

発光性の希土類錯体にキラル配位子を導入すると、4f-4f 遷移に基づく円偏光発光を示します。この異方性因子 g 値は発光性有機分子の約 100 倍であり、キラル希土類錯体の円偏光発光に関する研究が近年注目を集めています。キラル希土類錯体を集積した会合体の円偏光発光機能も報告されており、集合状態におけるキラル希土類錯体の光機能の解明に興味をもたれます。これらの研究を背景として、新学術領域「ソフトクリスタル」では集合状態が相転移するキラル希土類配位高分子の光偏光機能の探求を目的とします。

これまで私たちは希土類錯体をエチニル基で連結した配位高分子が明確な結晶相転移現象を示すことを明らかにしています。本研究では、キラル配位子を有する希土類錯体をエチニル基で連結した配位高分子を作製し、その相転移挙動と集合状態の変化における円偏光発光挙動の解明を目的とします（図 1）。

本研究に先立ち、キラル部位を導入した希土類配位高分子は固体状態において高い発光量子効率と高い円偏光発光特性（高い g 値）を示すことを初めて明らかにしました。この発光量子効率の向上は螺旋構造による MLCT 準位の変化に起因していることがわかりました。

つまり、相転移挙動によって円偏光発光機能の変化が誘起されることを示しています。この発見はソフトクリスタル研究領域内における石井先生（A03 班）、伊藤先生（A02 班）、岩佐先生（A02 班）との共同研究による成果です^[2]。さらに、希土類配位高分子を連結している分子の電子状態が発光過程に重要な役割（図 2：two types delocalization hopping model）を果たしていることも Tb(III) 配位高分子の発光寿命におけるアレニウス解析により明らかにしました^[3]。

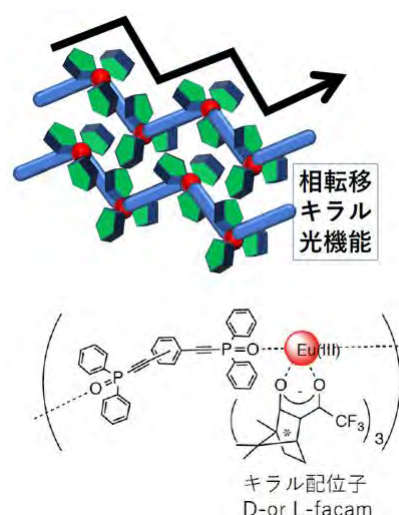


図 1 相転移挙動を示すキラル型の希土類配位高分子モデル

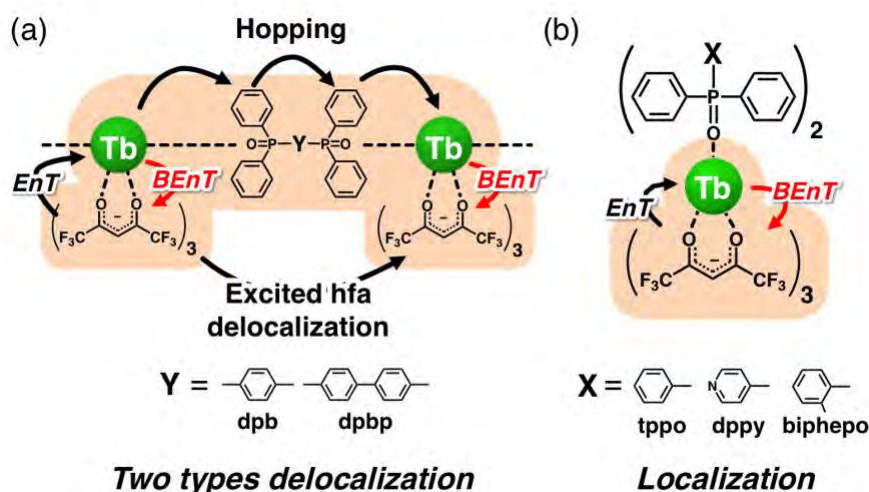


図2 明らかになったエネルギー移動過程

今後は、相転移挙動を示すキラル型の希土類配位高分子を合成し、その集合状態変化における光機能特性の変化について検討を進めていきたいと思っています。また、相転移挙動を示す新しい発光性の希土類配位高分子の探索も行なっていきたいと考えています。

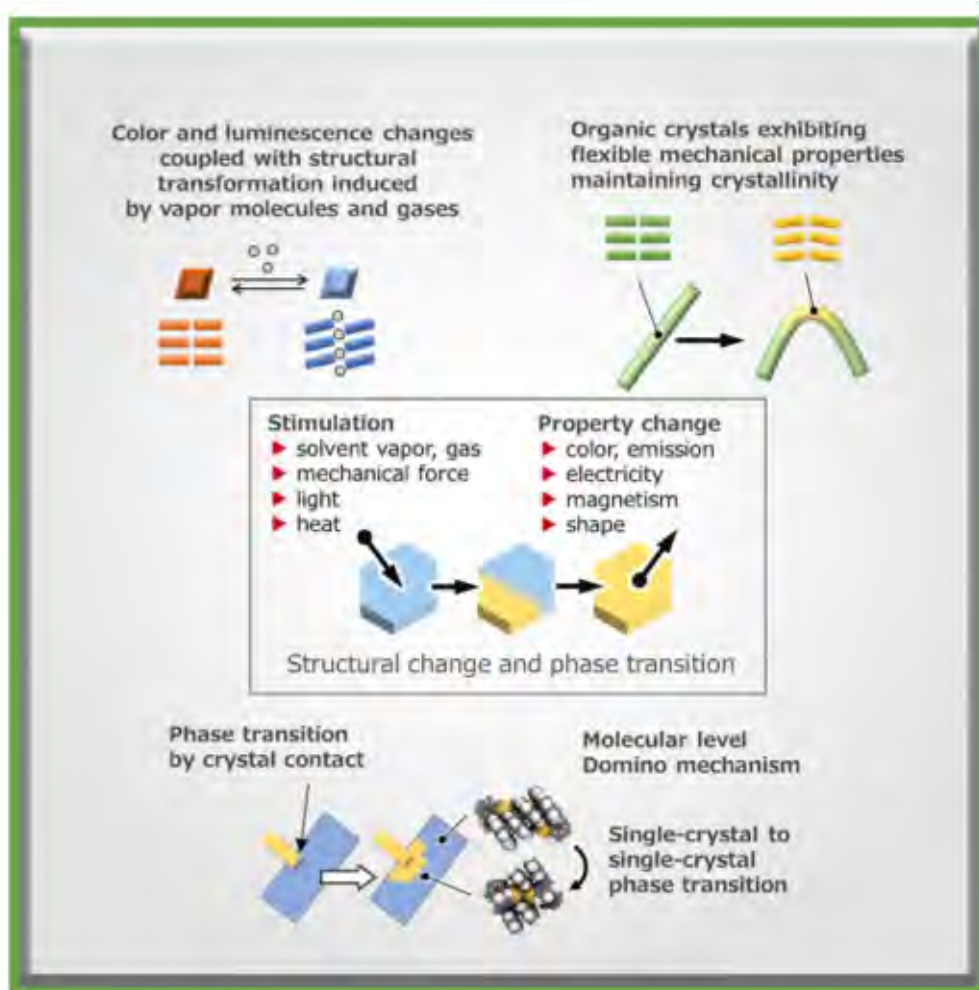
- [1] (a) Y. Hirai, T. Nakanishi, Y. Kitagawa, K. Fushimi, T. Seki, H. Ito, Y. Hasegawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* 56, 7171-7175 (2017). DOI: [10.1002/anie.201606371](https://doi.org/10.1002/anie.201606371). (b) A. Nakajima, T. Nakanishi, Y. Kitagawa, T. Seki, H. Ito, K. Fushimi, Y. Hasegawa, *Scientific Reports*, 24458 (2016). DOI: [10.1038/srep24458](https://doi.org/10.1038/srep24458). (c) Y. Hirai, T. Nakanishi, Y. Kitagawa, K. Fushimi, T. Seki, H. Ito, Y. Hasegawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* 55, 12059-12062 (2016). DOI: [10.1002/anie.201606371](https://doi.org/10.1002/anie.201606371)
- [2] Y. Hasegawa, Y. Miura, Y. Kitagawa, S. Wada, T. Nakanishi, K. Fushimi, T. Seki, H. Ito, T. Iwasa, T. Taketsugu, M. Gon, K. Tanaka, Y. Chujo, S. Hattori, M. Karasawa, K. Ishii, *Chem. Commun.* 54, 10695-10697 (2018). DOI: [10.1039/c8cc05147j](https://doi.org/10.1039/c8cc05147j)
- [3] M. Yamamoto, Y. Kitagawa, T. Nakanishi, K. Fushimi, Y. Hasegawa, *Chem. Eur. J.* 24, 17719-17726 (2018). DOI: [10.1002/chem.201804392](https://doi.org/10.1002/chem.201804392)

ソフトクリスタルのコンセプト論文が Chemistry, a European Journal にアクセプトされました

Soft Crystals -Flexible Response Systems with High Structural Order

Masako Kato, Hajime Ito, Miki Hasegawa, Kazuyuki Ishii

Chemistry, a European Journal, **2019**, 25(20), 5105-5112. DOI: [10.1002/chem.201805641](https://doi.org/10.1002/chem.201805641)



【共同研究】A01 班 生越友樹 教授が A01 班 酒田陽子 准教授らと共同研究した成果である論文が *Chemistry – A European Journal* に掲載され Cover に採択されました

Host–Guest Complexation Using Pillar[5]arene Crystals: Crystal-Structure Dependent Uptake, Release, and Molecular Dynamics of an Alkane Guest

Prof. Dr. Tomoki Ogoshi, Yukie Hamada, Ryuta Sueto, Dr. Yoko Sakata, Prof. Dr. Shigehisa Akine, Dr. Adhitya Mangala Putra Moeljadi, Dr. Hajime Hirao, Dr. Takahiro Kakuta, Prof. Dr. Tadaaki Yamagishi, Prof. Dr. Motohiro Mizuno

Chemistry – A European Journal, **2019**, 25(10), 2378-2378. [DOI: 10.1002/chem.201900220](https://doi.org/10.1002/chem.201900220)



A03 班 グン 剣萍教授の論文が Soft Matter に掲載され Inner Back Cover に採用されました

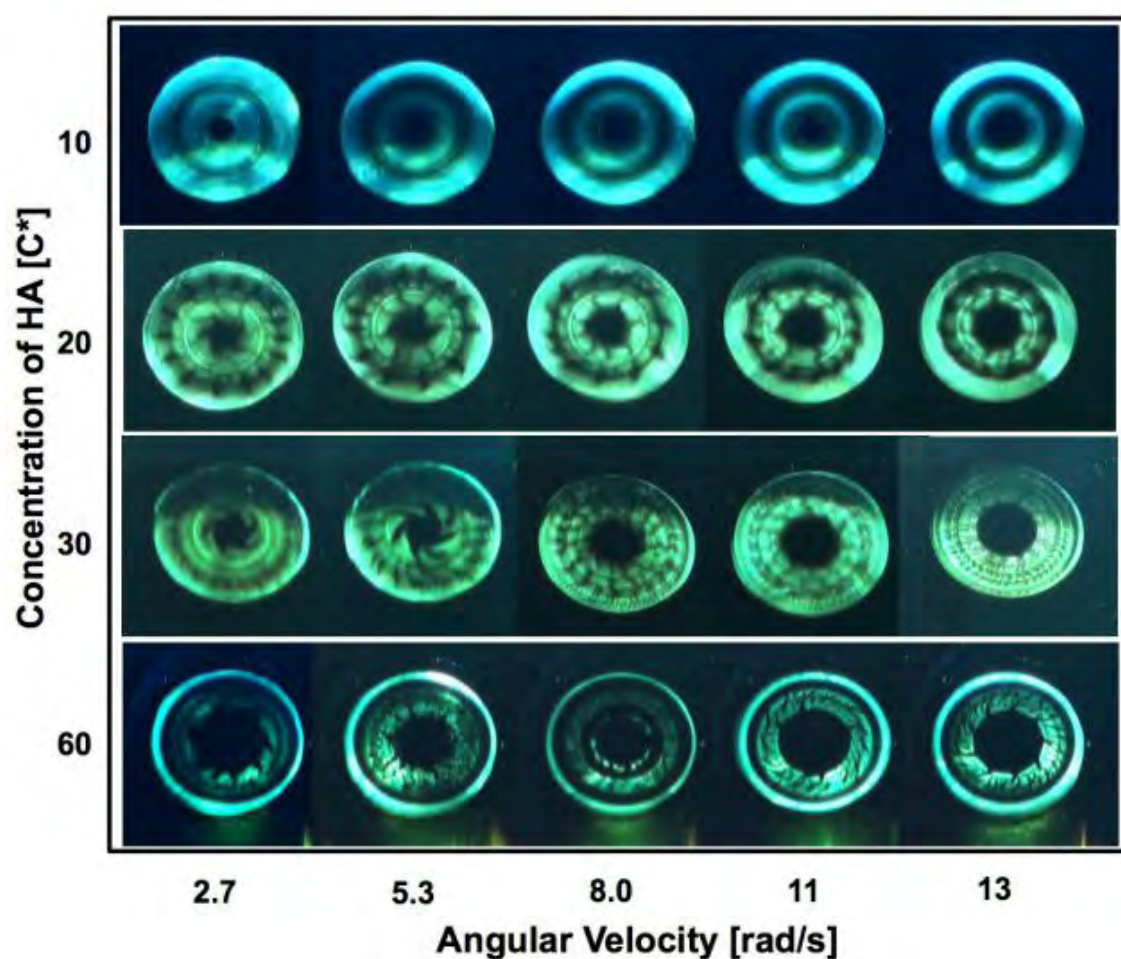
Shearing-induced Contact Pattern Formation in Hydrogels Sliding in Polymer Solution

S. Yashima, S. Hirayama, T. Kurokawa, T. Salez, H. Takefuji, W. Hong, and J. P. Gong

Soft Matter, **2019**, 15, 1953-1959. [DOI: 10.1039/C8SM02428F](https://doi.org/10.1039/C8SM02428F)

高分子溶液中で滑り運動をするハイドロゲルが形成する剪断誘起接触パターン

ヒアルロン酸ナトリウム水溶液中でゲルに荷重をかけて回転させると、ゲルとガラス基板との接触部分で周期性のある美しいパターンを形成することがわかりました。パターンが生じるためには高分子潤滑液のレオロジー特性やゲルの柔らかさ、接触の強さなどのバランスが重要であり、パターンは潤滑液の濃度や、滑り速度、時間などに応じて変化します。これらのパターンは、ゴムとガラスが滑り運動下で形成する Schallamach Waves や、剪断下の高分子がつくる Shear Band などとは異なるものであり、高分子溶液・ゲル・ガラス基板によってつくられる新規の動的なパターンを発見したといえます。



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

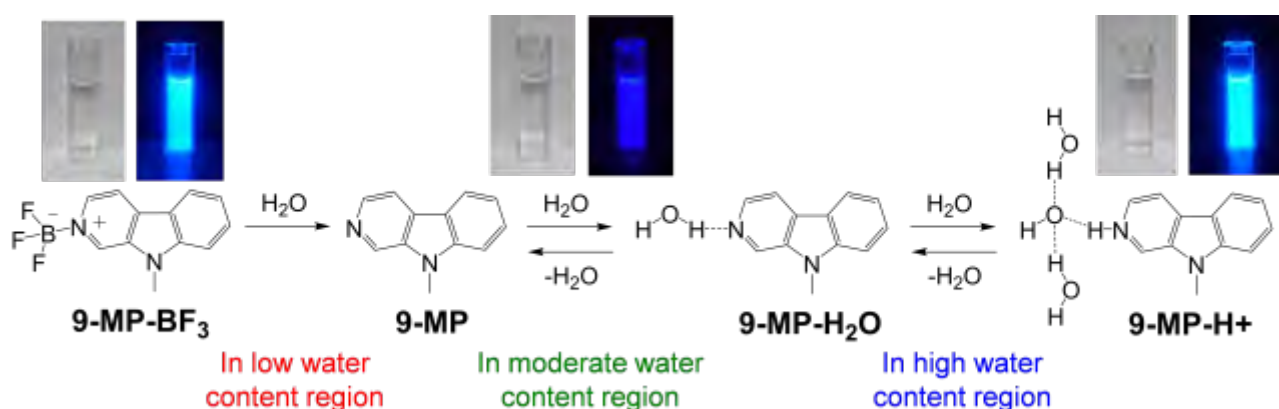
Colorimetric and ratiometric fluorescence sensing of water based on 9-methyl pyrido[3,4-b]indole-boron trifluoride complex

T. Enoki and Y. Ooyama

Dalton Trans., **2019**, 48, 2086-2092. DOI: [10.1039/c8dt04527e](https://doi.org/10.1039/c8dt04527e)

9-methyl pyrido[3,4-b]indole- ホウ素錯体を用いた水分に対する比色およびレシオメトリック蛍光センシング

β -カルボリン (9-methyl pyrido[3,4-b]indole)- ホウ素錯体 9-MP-BF₃ が、有機溶媒中の微量水分領域 (～2wt%)、中水分領域 (40wt% ～ 40wt%) および高水分領域 (2wt% ～ 80wt%) において、それぞれ錯体解離による YNI-2、水分子との水素結合錯体 9-MP-H₂O およびプロトン移動錯体 9-MP-H⁺ を形成することで、光吸収・蛍光スペクトルが短波長および長波長シフトを引き起こすことから、 β -カルボリン-ホウ素錯体は、広範囲の水分領域に適応可能な比色・蛍光発光性水センサーとして機能することがわかりました。



A03 班 黒川孝幸教授の論文が ACS Applied Materials & Interfaces に掲載されました

Designing Responsive Photonic Crystal Patterns by Using Laser Engraving

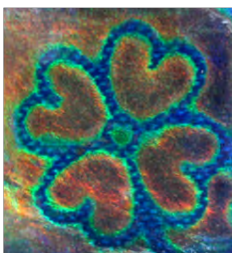
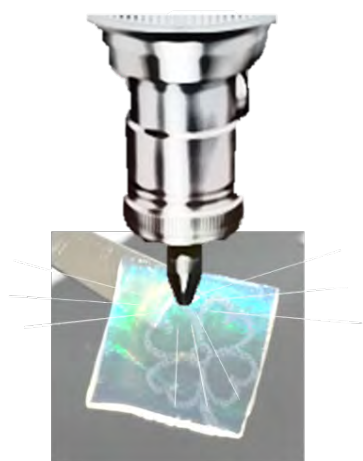
Y. Yue, T. Kurokawa

ACS Applied Materials & Interfaces, **2019**, 11 (11), pp 10841–10847. DOI : [10.1021/acsami.8b22498](https://doi.org/10.1021/acsami.8b22498)

レーザー彫刻を用いた応答性フォトニック結晶パターンのデザイン

ソフトフォトニック結晶は、外部からの刺激に応じて、その構造色を変化させることなどが可能な、周期的なナノ構造体です。本研究では、層状フォトニックハイドロゲルにパターンを形成するために、レーザー彫刻を使用しています。レーザー彫刻後に化学修飾を併用することで、レーザー彫刻経路に異なるポリマー複合体（高分子電解質および中性ポリマー）を埋め込むことが可能となりました。高分子電解質複合体および中性高分子複合体は、膨潤または収縮率に差が生じるため、層状ハイドロゲルが力学的に不均質になります。これにより、外部刺激に応答して構造色が変わります。このアプローチは、三次元形状を変化させるとともに、応答性光学特性を有するフォトニック結晶の制御に有用な設計指針を与えます。今後、センサー、ソフトアクチュエーター、薬物放出などの用途向けに、先進的な応答性フォトニック結晶を利用することが期待されます。

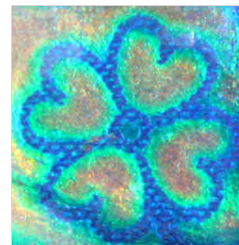
Laser engraving on photonic hydrogel



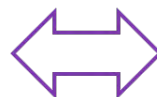
(Color tuning)



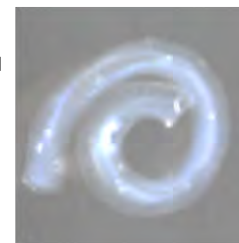
Ionic strength



(Shape morphing)



Ionic strength



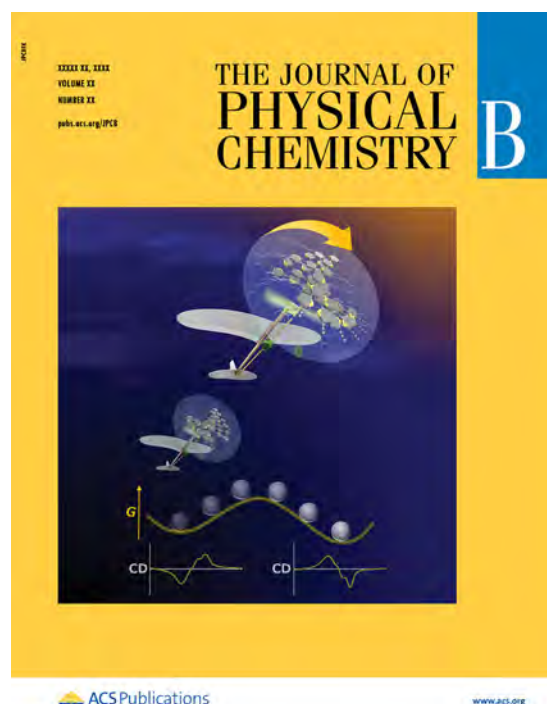
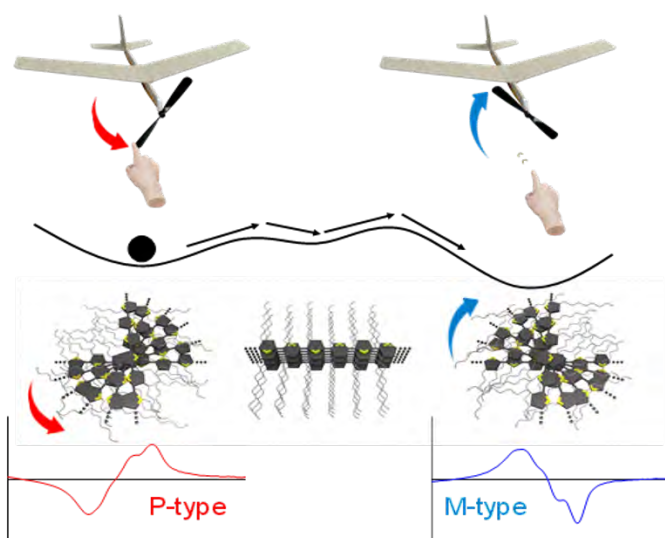
A03 班 石井 和之教授の論文が J. Phys. Chem. B に掲載され Supplementary Cover Art に採択されました

Molecular Power Spring: Circular Dichroism Inversion of Polythiophene Aggregates from Right-Handed Helix to Left-Handed Helix

S. Hattori, S. Vandendriessche, T. Hirano, F. Sato, G. Koeckelberghs, T. Verbiest and K. Ishii

J. Phys. Chem. B, **2019**, 123, 13, 2925-2929. DOI: [10.1021/acs.jpcc.8b11832](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b11832)

外部刺激によって分子の機械的運動が制御可能なシステムを、分子機械といいます。一般的な分子機械は、光照射、加熱、化学物質の添加など、連続的なエネルギーや物質の供給が必要であるため、エネルギー供給後、自発的に駆動する分子機械の開発は、魅力的であり挑戦的です。本研究では、濃縮後のポリチオフェンの円偏光二色性の時間変化測定により、準安定な右巻き会合体から熱力学的安定な左巻き会合体への自発的なキラル反転の観測に成功し、速度論解析により、反転可能な準安定右巻き会合体の調製条件を明らかにしました。これは自発的に駆動する新規分子機械（分子ゼンマイ）と捉えることができ、本研究は自発的分子機械のための設計指針を示しました。



A01班 鈴木 康介講師の論文がJournal of the American Chemical Societyに掲載され、Supplementary Coverに採択されました

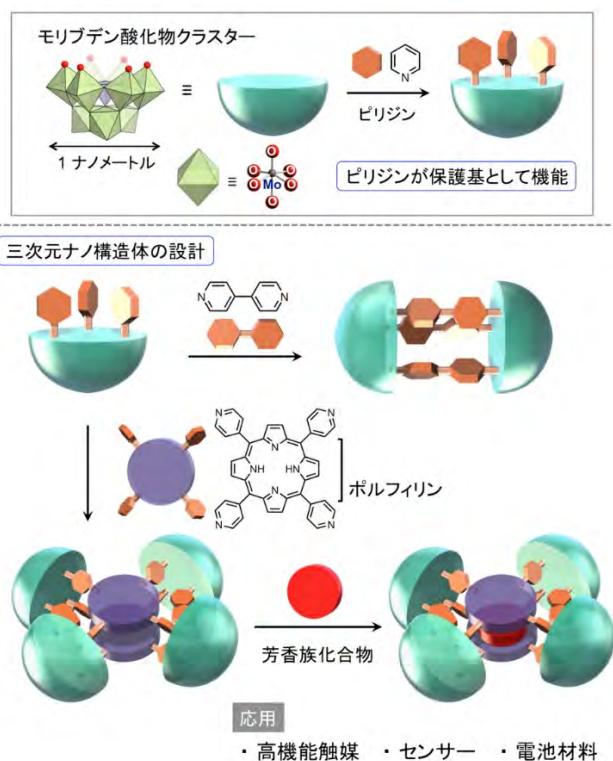
Self-Assembly of Anionic Polyoxometalate–Organic Architectures Based on Lacunary Phosphomolybdates and Pyridyl Ligands

C. Li, N. Mizuno, K. Yamaguchi and K. Suzuki

Journal of the American Chemical Society, **2019**, 141(19), 7687–7692 DOI: [10.1021/acs.jpcc.8b11832](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b11832)

欠損型ホスホモリブデートとピリジン配位子を用いた無機–有機三次元構造体の自己集合

モリブデン酸化物クラスターと有機配位子を用いた「三次元ナノ構造体」を初めて合成することに成功しました。欠損型モリブデン酸化物クラスターは、溶液中で速やかに構造が変化するため取り扱いが難しいことが課題でしたが、ピリジンを用いた構造制御により安定性が飛躍的に向上することを明らかにしました。このモリブデン酸化物クラスターとピリジンの結合は容易に脱離することから、複数のピリジン構造をもつ有機配位子に交換することで無機–有機 三次元ナノ構造体に組み上がることを見出しました。本研究により、単独の金属イオンでは実現できない新たな幾何学構造の設計や、ナノ空隙内における触媒反応・新規物性への応用が可能になると考えられます。



A01班 小門 憲太助教の論文がCrystal Growth & Designに掲載されました

Control of Aggregation-Induced Emission from a Tetraphenylethene Derivative through the Components in the Co-crystal

Takahiro Jimbo, Mikako Tsuji, Ryosuke Taniguchi, Kazuki Sada, Kenta Kokado

Crys. Growth Des., **2018**, 18(7), 3863-3869. DOI : [10.1021/acs.cgd.8b00141](https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b00141)

代表的な凝集誘起型発光色素であるテトラフェニルエテンの誘導体を用いて、さまざまな含窒素化合物との共結晶を作製したところ、その発光特性は共結晶の構成要素によって大きく変化することを明らかにしました。

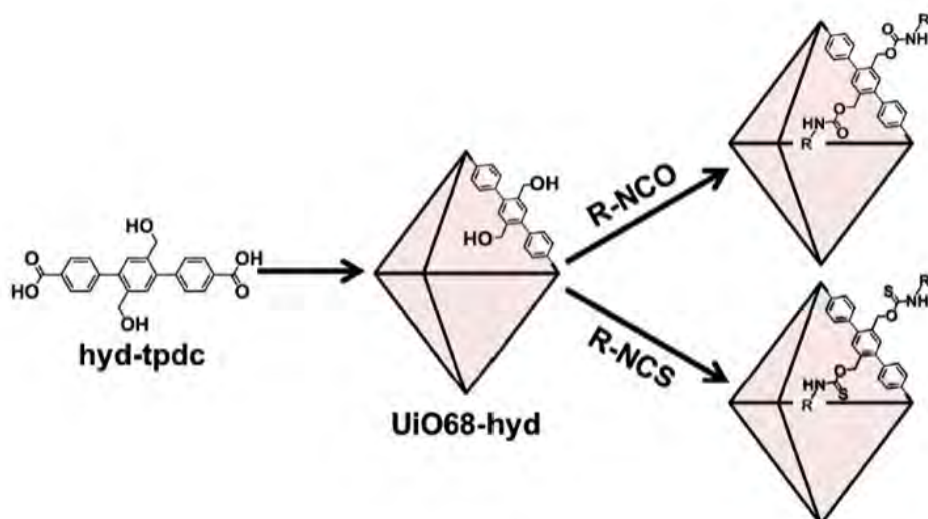
A01班 小門 憲太助教の論文がChemistry Lettersに掲載されました

Post-synthetic Modification of Metal-Organic Framework through Urethane Formation

Sizuka Anan, Kenta Kokado, Kazuki Sada

Chemistry Letters, **2019**, 48(3), 285-287. DOI : [10.1246/cl.180955](https://doi.org/10.1246/cl.180955)

ウレタン化反応がMOFの事後修飾に有用であることを見出しました。ヒドロキシ基を有する有機配位子は様々な環境下で安定に存在できるために適用範囲も広いと考えられます。



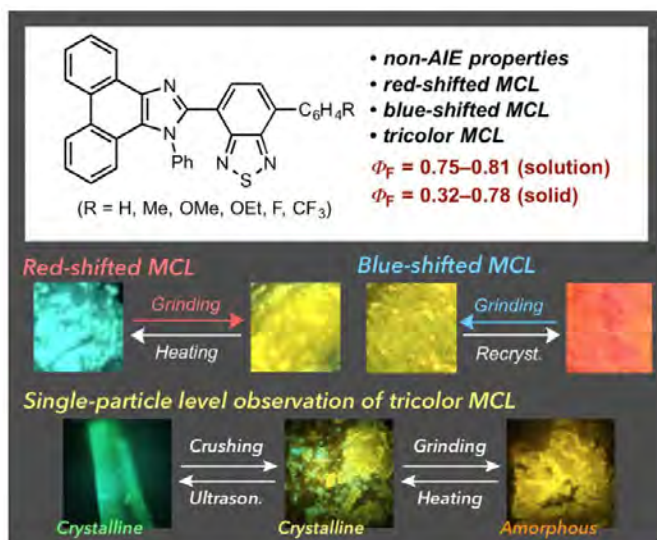
【共同研究】A02班 伊藤 傑 准教授がA03班 立川 貴士准教授らと共同研究した成果である論文がJournal of Materials Chemistry Cに掲載されInside Back Coverに採択されました

Efficient and Versatile Mechanochromic Luminescence of Phenanthroimidazolylbenzothiadiazoles: Tricolor Switching and Directional Control over the Chromism

S. Nagai, M. Yamashita, T. Tachikawa, T. Ubukata, M. Asami and S. Ito

Journal of Materials Chemistry C, **2019**, 7(17), 4988-4998. DOI: [10.1039/C9TC00157C](https://doi.org/10.1039/C9TC00157C)

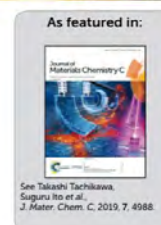
機械的刺激に応答して固体発光色が変化するメカノクロミック（MCL）発光性色素の多くは、機械的刺激に応じて長波長シフトする二色間のMCLを示します。今回、フェナントロイミダゾリルベンゾチアジアゾール誘導体が多様なMCL特性を示すことを見出しました。これらの誘導体は、置換基を変更するのみで、長波長と短波長のどちらにもシフトする二色間のMCLを示すだけでなく、三色間のMCLも示しました。また、一粒子レベルでの蛍光顕微鏡観察によって、三色間のMCLを示す三状態を区別して観測することに成功しました。



Showcasing research by Sayaka Nagai, Maho Yamashita, Takashi Tachikawa, Takashi Ubukata, Masatoshi Asami, and Suguru Ito from Yokohama National University and Kobe University, Japan.

Efficient and versatile mechanochromic luminescence of phenanthroimidazolylbenzothiadiazoles: tricolor switching and directional control over the chromism

Phenanthroimidazolylbenzothiadiazoles exhibited red- and blue-shifted mechanochromic luminescence, which should be ascribed to the relaxation of the twisted or planar molecular structure that originates from the tight crystal packing.





A01 班 生越 友樹先生が教授に着任なさいました

A01 班 生越 友樹先生が、2019 年 3 月 1 日付で京都大学大学院工学研究科合成・生物化学専攻の教授に着任なさいました。

A01-01 班 重田 泰宏 さんが特任助教に着任なさいました

A01-01 班 加藤教授の研究協力者である重田 泰宏さんが 2019 年 3 月 1 日付で金沢大学ナノマテリアル研究所 の特任助教に着任なさいました。

A01-03 班 尾本賢一郎さんが特任助教に着任なさいました

A01-03 班 山野井教授の研究協力者である尾本賢一郎さんが 2019 年 2 月 1 日付で奈良先端科学技術大学院大学（物質創成科学領域）の特任助教に着任なさいました。

A03 班 羽田 真毅 先生が准教授に着任なさいました

A03 班 公募班 羽田 真毅 先生が、2019 年 1 月 1 日付で筑波大学エネルギー物質科学研究センターの准教授に着任なさいました。

A01 班 酒田 陽子先生が准教授にご就任されました

A01 班 公募班 酒田 陽子先生が、2018 年 10 月 1 日付で金沢大学理工研究域物質化学系 助教から准教授へ昇任なさいました。

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 CO₂ 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、定山溪ビューホテル) 2018年11月11日～13日

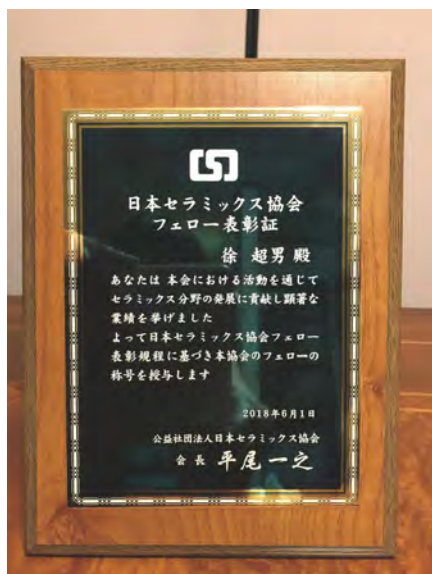
2017年度 (第3回) 日本セラミックス協会 フェロー

2018年6月1日授与

徐 超男 産業技術総合研究所 総括研究主幹

A03 班 徐 超男 総括研究主幹が、公益社団法人日本セラミックス協会における継続的な活動を通じてセラミックス分野の発展に顕著な業績を挙げたとして、日本セラミックス協会フェロー (英語名称: CerSJ Fellow) の称号を授与されました。

表彰式の様子: [公益社団法人日本セラミックス協会 HP](http://www.ceramics-japan.org/)





■ 平成30年度ソフトクリスタル領域会議 ③

2018年11月6日にソフトクリスタル領域会議③を東京大学生産技術研究所にて開催しました。本研究領域に参画している計画班および公募班の研究者の中から11名が、研究テーマと研究計画、研究の進捗状況について報告しました。ここでは、10月の領域会議②と同様に、A01班からA03班までのメンバーが一同に集い、ソフトクリスタルの物質創成から計測技術やシミュレーションなどバックグラウンドの異なる多様な研究者から、班の垣根を越えて様々な意見や提案がなされました。発表後の質疑応答のみならず、休憩時間や講演終了後の意見交換会でも活発な議論がなされ、各研究員が持つ特長的な技術、知見、試料等について相互理解を深めつつ、意見交換やサンプル提供、共同研究の進展などについて実質的なディスカッションが行われました。このような領域会議を通じて、特色ある研究を実践している研究者が集い、互いの協力のもとに個々の研究を深化させる環境が整いました。これから生み出される新しい知見をもとに、領域メンバーがさらに議論を深めることで、ソフトクリスタルの学理解明につながる事が大いに期待できます。最後に、本会議の運営にあたりご尽力くださいました領域事務局ならびに関係の皆さまに厚く御礼申し上げます。

【プログラム】

- 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 遷移金属化学種による分子性結晶の構造柔軟性と機能に関する理論化学
A01 班 榊 茂好（京大福井センター）
- 9:23-9:40 ソフトクリスタルの放射光その場構造観測
A02 班 西堀 英治（筑波大数理）
- 9:41-9:58 多色発光性有機ソフトクリスタルの創製と機械的刺激応答性の定量解析
A02 班 伊藤 傑（横国大院工）
- 9:59-10:16 高速 AFM を基盤としたソフトクリスタルの構造物性ダイナミクス評価技術の確立
A02 班 内橋 貴之（名大院理）
- 10:17-10:34 ソフトクリスタルにおける光誘起電荷分離・電荷再結合発光過程の制御
A02 班 嘉部 量太（九大最先端有機光エレクトロニクス研究センター）
- 10:35-10:45 休憩（コーヒープレイク）
- 10:45-11:02 ソフトクリスタルの物性・機能開拓
A03 班 恩田 健（九大院理）
- 11:03-11:20 ソフトクリスタル挙動を示すキラル希土類配位高分子の合成と光機能評価
A03 班 長谷川 靖哉（北大院工）
- 11:21-11:38 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
A03 班 岩村 宗高（富山大院理工）
- 11:39-11:56 双安定性有機材料におけるテラヘルツ超高速スイッチング
A03 班 中嶋 誠（阪大レーザー研）
- 11:57-12:14 水素結合型遷移金属錯体によるナノ多孔質結晶と P C E T 伝導機構の研究

A03 班 田所 誠（東理大理）

12:31-12:48 磁性・電気伝導性交差相関物性型ソフトクリスタル素子の創製と光物性制御

A03 班 石川 立太（福岡大理）

12:48-12:50 閉会の挨拶：加藤 昌子

12:50-13:30 意見交換会（昼食）





■ 第3回公開シンポジウム

2019年2月1日（金）に、本領域の第3回公開シンポジウムを龍谷大学響都ホール校友会館にて開催しました。本領域研究者ならびに評価グループの徳丸克己先生、北川 進先生、文部科学省学術調査官の岩倉いずみ先生、一般参加者を含め86名の参加者のもと、盛大に開催されました。シンポジウムでは、加藤昌子領域代表による領域の概要説明から始まり、計画班研究代表者の中から6名の先生方に現在までの成果と研究の進捗状況について報告を行っていただきました。研究成果報告では、ソフトラクリスタルの新たな物性・機能の開拓に加え、ソフトラクリスタルの新たな機能発現をもたらす分子集合体の構造変化について判明した新たな知見などが報告されました。また、本領域が始まってもうすぐ2年を迎えようとしておりますが、講演者の先生方からは、その間に進められた共同研究で生まれた成果についても今回の講演で数多く紹介されました。研究分野の垣根を超えた領域全体での活発な共同研究が推進されていることの表れであると感じました。そして今回、「ソフトラクリスタル講演会」と題して、本領域の評価グループとしてご参画頂いている北川 進先生から、本研究領域に関連性の高い研究内容を含むMOFを中心とした様々な研究成果について、その学術的重要性はもとより、産業応用への展開についてご講演を賜りました。最後に、評価グループの徳丸克己先生より、ソフトラクリスタルに関連した計画研究の多彩な成果への高い評価と、本領域の今後の発展への期待について、大変励みとなるお言葉を頂きました。最後に、本シンポジウムの開催にあたり、会場のご準備から当日の会議運営においてご尽力頂きました、宮武智弘氏と末延知義氏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（A01-01 分担研究者）

【プログラム】

新学術領域研究「ソフトラクリスタル」 第3回公開シンポジウム

日時：2019年2月1日（金）13:30-18:00

会場：龍谷大学響都ホール校友会館

- 13:30-13:50 領域説明 加藤 昌子（北大院理）
- 13:50-14:20 「ケイ素－ケイ素結合の特性を利用した外部応答性ソフトラクリスタルの開発」
山野井 慶徳（東大院理）
- 14:20-14:50 「ソフトラクリスタル化学発光系の創製：ジオキセタン系の固相化学発光」
平野 誉（電通大院情報理工）
- 14:50-15:20 「ソフトラクリスタル群の外場誘起に伴う微細構造変形」
佐藤 文菜（自治医大医）
- 15:20-15:50 「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」
後藤 仁志（豊橋技科大院工）
- 15:50-16:20 「ソフトフォトリッククリスタルゲルの創製と異方機能」
Jian Ping Gong（北大院先端生命）

16:20-16:50 「DNA 複合化による金属錯体の円偏光発光増強とソフトクリスタルへの展開」

小林 範久（千葉大院工）

17:00-17:40 ソフトクリスタル講演会

「Soft Porous Crystals の化学とその応用」

北川 進（京都大学高等研究院物質 - 細胞統合システム拠点 (iCeMS) 拠点長）

17:40- 講評



■ 2018 年度第 2 回ソフトクリスタル領域全体会議

2019 年 2 月 2 日 (土) には、前日の第 3 回公開シンポジウムに続き、ソフトクリスタル領域全体会議が龍谷大学響都ホール校友会館にて行われました。計画班、公募班の先生方が一同に会する貴重な機会となりました。評価グループからは徳丸克己先生にもご参加いただき、会議前半では、本領域代表である加藤昌子氏からのご挨拶に続いて事務連絡があり、その後、前日の公開シンポジウムでご発表された研究代表者を除く 9 名の研究者による計画研究および公募研究についての進捗状況や今後の展開などについて報告が行われました。さらに昼食を挟んで午後からは、さらに 11 名の研究者による研究報告が行われました。会場の多くの参加者から各講演者に対してご質問やご提案が活発に行われ、白熱した議論が行われました。今回の全体会議では、評価者である徳丸克己先生より随所でご意見、ご講評を賜り、また、ご参加頂いた東北大学 山下正廣先生からも的を得た貴重なご意見を頂戴し、大いに議論を盛り上げて頂きました。心より感謝申し上げます。そして、文部科学省学術調査官の岩倉いずみ先生からは、今後、評価を受ける際の「共同研究成果の重要性」についてご助言を頂き、参加者一同認識を新たに致しました。わずかな休憩時間や前日の夜に開催された意見交換会では、寸暇を惜しんで研究者同士の意見・情報交換が随所で行われ、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交流の場にもなりました。最後に、本会議の開催にあたり、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龍谷大学 宮武智弘氏ならびに研究グループの皆様、事務局 石井和之氏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 (A02-02 研究分担者)

【プログラム】

領域全体会議

日時：2019 年 2 月 2 日 (土)

会場：龍谷大学響都ホール校友会館 (京都府京都市南区東九条西山王町 31 アバンティ)

各グループ研究報告 (前半)

8:30-8:45 はじめに 加藤 昌子

8:45-9:05 A01 計画班 加藤 昌子 (北大院理)

9:05-9:25 A01 計画班 務台 俊樹 (東大生産研)

9:25-9:45 A01 計画班 塩塚 理仁 (名工大院工)

9:45-10:05 A01 計画班 高見澤 聡 (横市大院生命ナノ)

10:05-10:25 A03 公募班 平田 修造 (電通大院情報理工)

10:25-10:40 休憩 (コーヒースタンド)



10:40-11:00 A01 公募班 井口 弘章（東北大院理）
11:00-11:20 A02 計画班 伊藤 肇（北大院工）
11:20-11:40 A02 計画班 末延 知義（阪大院工）
11:40-12:00 A02 計画班 福本 恵紀（高エネ機構）

各グループ研究報告（後半）

13:00-13:20 A02 公募班 岩佐 豪（北大院理）
13:20-13:40 A02 公募班 西堀 英治（筑波大数理）
13:40-14:00 A02 公募班 田代 省平（東大院理）
14:00-14:20 A03 計画班 石井 和之（東大生産研）
14:20-14:40 A03 計画班 宮武 智弘（龍谷大理工）
14:40-15:00 A01 公募班 小門 憲太（北大院理）

15:00-15:15 休憩（コーヒースタンド）

15:15-15:35 A03 計画班 高江 恭平（東大生産研）
15:35-15:55 A03 計画班 長谷川 美貴（青山学院大理工）
15:55-16:15 A03 計画班 山中 正道（静岡大院理）
16:15-16:35 A03 公募班 長谷川 靖哉（北大院工）
16:35-16:55 A03 公募班 森川 淳子（東工大物質理工）

16:55-17:00 おわりに

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

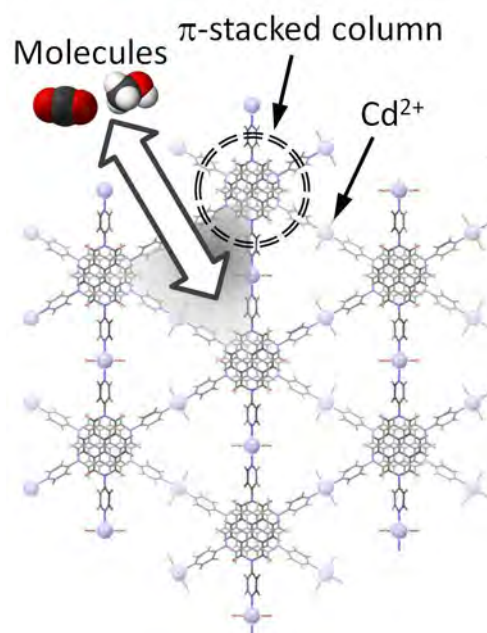
井口 弘章

東北大学大学院理学研究科・助教
(A01 公募班 研究代表者)



「電子状態の多重安定性」と「外場応答性」を併せ持つ一次元電子系物質は、光学特性のみならず電気伝導性や磁性といった電子物性まで変化し得るソフトクリスタルの候補として大変有望です。我々は、擬一次元ハロゲン架橋複核金属錯体 (MMX 錯体) において、空孔中の水分子の可逆的な吸脱着に伴い、結晶構造・光学特性・伝導特性・磁性全てを可逆的に変換することに成功しました [1]。しかし、この系は空孔サイズやゲスト分子に制限があり、発展性に乏しいという難点がありました。そこで我々は、有機合成により構造の微細なチューニングが可能な分子性導体に着目しました。分子性導体は、比較的弱い π - π 相互作用で一次元電子系が構築されているため、刺激への応答性も高まると期待されます。本研究では、多孔性配位高分子 (MOF) と分子性導体を融合することで、両者の特長を併せ持つ多孔性分子導体 (Porous Molecular Conductor; PMC) を開発し、分子吸脱着や機械的刺激により、電子状態と電子物性を劇的に変換可能な導電性ソフトクリスタルの創製を目指しています。

すでに、大きな π 共役平面を有するナフタレンジイミド (NDI) 系配位子を Cd^{2+} イオン存在下で電解還元することで **PMC-1** を合成し、構造や組成を明らかにしています (図 1)。この **PMC-1** は、結晶溶媒脱離によって伝導度が 4 ケタほど増大することがわかっており、詳細な構造変化の解明に興味を持たれます。他にも基本骨格の異なる PMC を 5 種類以上合成していますが、いずれも分子吸脱着前後で単結晶性を失うため、粉末 X 線回折測定や分子構造計算など、領域内の共同研究をさらに進め、導電性ソフトクリスタルの学理構築に貢献していきたいと思っています。



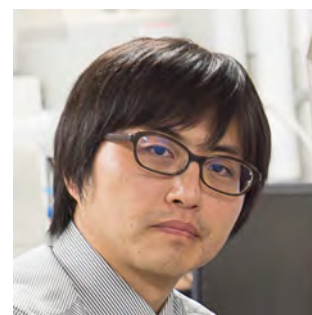
[1] H. Iguchi et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 552–555, (2010)

DOI: [10.1002/ange.200905608](https://doi.org/10.1002/ange.200905608)

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

東京大学大学院理学系研究科・准教授
 (A02 公募班 研究代表者)



金属有機構造体 (metal-organic framework: MOF) は金属イオンと有機配位子から構成される多孔性配位高分子の結晶材料であり、規則的に配列したナノサイズの孔を活用して、吸蔵や分離、触媒などに向けて幅広く研究が展開されています。一方で我々は、MOF ではできないことが実現可能な新しい多孔性結晶を作り上げることを目指し、metal-macrocycle framework (MMF) と名付けた多孔性分子結晶を 2012 年に報告しました^[1]。MMF は配位高分子結晶ではなく、環状パラジウム錯体 (metal-macrocycle) の四つの立体異性体が水素結合などを介して集合した共結晶であるため、比較対称性の低い複雑な多孔性構造を有しており、例えば細孔壁面には十種類の分子認識ポケットが鏡像異性体対として備わっています。このように、さながら酵素の基質結合ポケットのような複雑性を備えた MMF の細孔を活用して、これまでに多種分子の位置選択的な同時配列化や (図 1)^[2]、細孔内での分子配列過程の可視化^[3]、細孔内での光反応の制御^[4] を行ってきました。また最近では、分子認識を介して MMF の細孔サイズや形状がダイナミックに変化する“柔らかさ”を示すことも明らかになりつつあります。本領域では、このような MMF の結晶細孔内を機能性・反応性分子の結晶化場として利用することによって、分子本来の結晶化能の制約に囚われることなく、種々の分子を様々な組成・様式で自在に配列化する結晶化技術の開発を目指して研究を進めています。

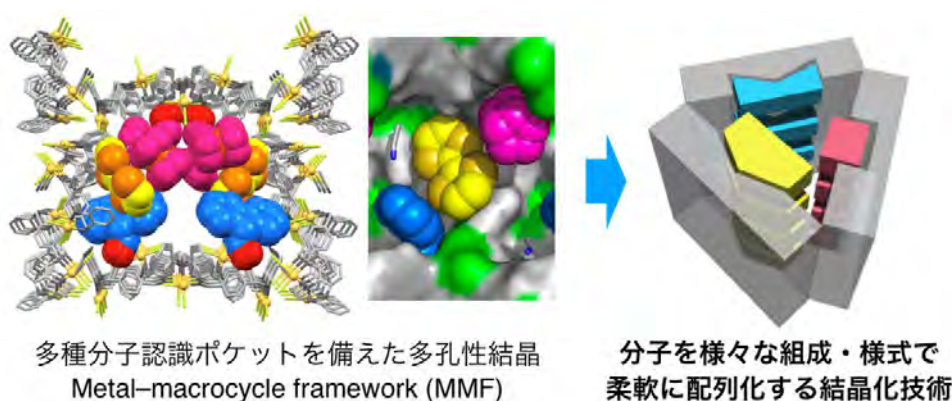


図 1. 異種複数分子を配列できる多孔性結晶 MMF
 (左図 赤：フェロセン、青：フルオレン誘導体、黄：TTF)

[1] S. Tashiro, R. Kubota, M. Shionoya, *J. Am. Chem. Soc.* **134** (5), 2461-2464 (2012) DOI: [10.1021/ja209422m](https://doi.org/10.1021/ja209422m)

[2] S. Tashiro, T. Umeki, R. Kubota, M. Shionoya, *Angew. Chem. Int. Ed.* **53** (32), 8310-8315 (2014)
 DOI: [10.1002/anie.201404179](https://doi.org/10.1002/anie.201404179)

[3] R. Kubota, S. Tashiro, M. Shiro, M. Shionoya, *Nat. Chem.* **6** (8), 913-918 (2014) DOI: [10.1038/nchem.2044](https://doi.org/10.1038/nchem.2044)

[4] H. Yonezawa, S. Tashiro, T. Shiraogawa, M. Ehara, R. Shimada, T. Ozawa, M. Shionoya, *J. Am. Chem. Soc.* **140** (48), 16610-16614 (2018) DOI: [10.1021/jacs.8b08534](https://doi.org/10.1021/jacs.8b08534)

弱い分子間相互作用から成る励起子拡散が抑制された 重原子フリー共役分子結晶からの蓄光特性

平田 修造

電気通信大学大学院情報理工学研究科・助教
 (A03 公募班 研究代表者)



重原子フリー共役分子の凝集体における励起三重項状態の制御は、高効率の電界発光や蓄光性発光等を得る上で重要ですが、室温での三重項失活の理論的な考察はあまり進んでいません。私達は結晶を代表とする π 凝集系材料の三重項励起子の室温域での失活過程を理論と実験の両面から検討しています。三重項失活には分子の振動による失活(k_{nr})と分子間のエネルギーや電子供受の結果で失活する項(k_q)がありますが^[1]、私達は振動スピン軌道相互作用を計算し、 k_{nr} の実験値との相関性を議論しています^[2](図1の①)。また超解像顕微鏡と量子化学計算により三重項励起子拡散特性を評価し、実験から観測される k_q との相関性を見ることで k_q の要因を考察しています(図1の②)。これらの解析から、多くの重原子フリー分子の結晶が示す長寿命の室温りん光の発現は、振動の抑制ではなく、三重項励起子拡散が抑制されることで欠陥での励起子失活が生じないことに起因していることを明らかにしました^[3]。このことからソフトな部位を導入した弱い分子間相互作用からなる結晶でも、室温で三重項励起子拡散を生じさせない電子構造を取ることで三重項状態の安定化が期待されます。我々は弱い刺激で三重項失活が大きく変化するソフトクリスタルを探索しつつ、上記のように計算と計測を協働させることで、現象論に留まらないソフトクリスタルの新たな学理を追究していきます。

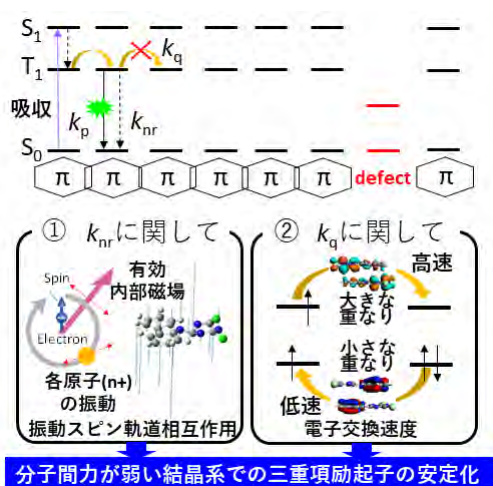


図1. ソフトクリスタルの三重項安定化に寄与すると考えられるメカニズム

[1] S. Hirata, *J. Mater. Chem. C* **6** (44), 11785-11794 (2018). DOI: [10.1039/C8TC01417E](https://doi.org/10.1039/C8TC01417E).

[2] S. Hirata, *J. Phys. Chem. Lett.* **9** (15), 4251-4259 (2018). DOI: [10.1021/acs.jpclett.8b01711](https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.8b01711)

[3] K. Narushima, Y. Kiyota, T. Mori, S. Hirata, M. Vacha, *Adv. Mater.* **31** (10), 1807268 (2019). DOI: [10.1002/adma.201807268](https://doi.org/10.1002/adma.201807268)

新学術領域「ソフトクリスタル」ニュースレター

第7号 令和元年5月31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.