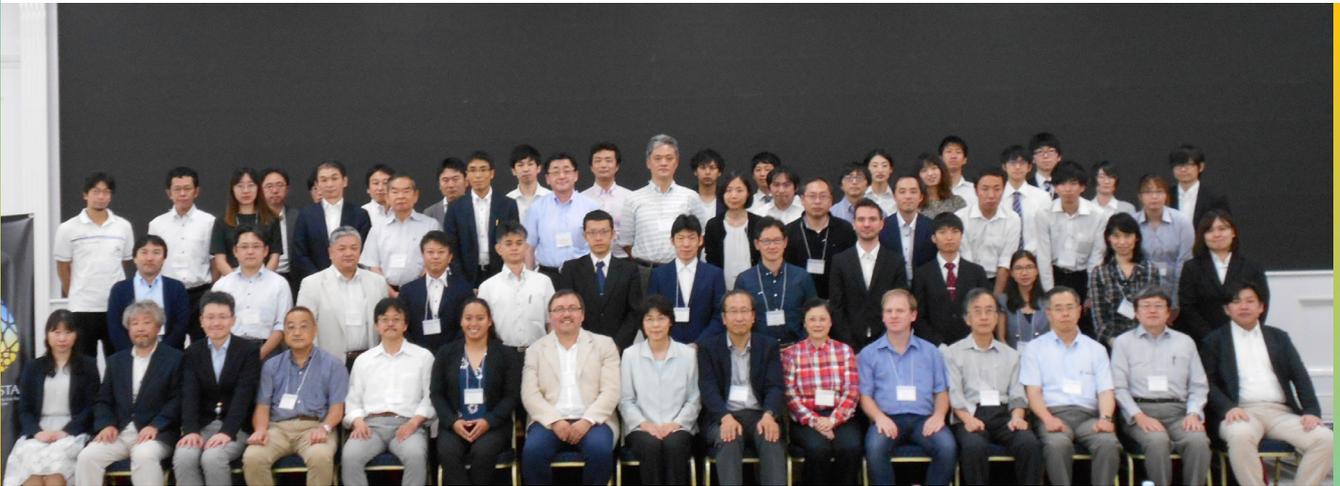


# ソフトクリスタル

## 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.8

August, 2019



## SOFT CRYSTAL TODAY

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)..... 1

ソメカノフルオロクロミズム (MFC) を確実に発現する

蛍光性色素の分子設計指針の確立を目指して (大山 陽介)..... 3

結晶と液晶の狭間が面白い (尾崎 雅則)..... 5

TOPICS..... 7

PERSONNEL..... 17

AWARDS..... 18

## REPORT

光化学応用講座 2018

—光機能性結晶材料の新展開：基礎と応用の先端科学—..... 19

第4回公開シンポジウム..... 21

第3回ソフトクリスタル領域全体会議..... 24

第4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」..... 28

## FRONTIER

結晶構造変化による結晶キラリティーの制御に向けて (松本 有正)... 31

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 (嘉部 量太)..... 32

弱い分子間相互作用から成る励起子拡散が抑制された

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 (石川 立太)..... 33



## 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

京都大学大学院工学研究科・教授  
(A01 公募班 研究代表者)



蒸気分子のわずかな形状の違いを見分け、色変化等を示す高い選択性を有したソフトクリスタルの開発には、どのようにして蒸気分子が結晶中に取り込まれ、その刺激によりどのように色変化等を誘起するかという相関が明確なソフトクリスタルの開発が必要です。本研究ではこのようなソフトクリスタルの開発を目指し、分子認識サイトを有したリング状化合物「ピラー [n] アレーン」を基にした新規ソフトクリスタル群の開発を行っています (図 1)。ピラー [n] アレーンはリング化合物であることから、分子認識サイトとなる空孔を有しており、空孔に適合したゲスト分子を選択的に取り込みます。そのため、「どのようにして結晶中にゲスト分子が取り込まれるか」が明確です。またピラー [n] アレーンは、その空間サイズに適合したアルカンを選択的に結晶中に取り込みます。アルカンは C-C と C-H 結合のみの構造のために相互作用力が弱い、いわば非常に弱い外部刺激であるといえますが、ピラー [n] アレーンソフトクリスタルは、このような弱い刺激であるアルカン蒸気の形状をも見分けて取り込むことができます。さらにピラー [n] アレーンは、機能性部位を位置選択的に導入することができるという優れたデザイン性を有しています。アルカン分子の形状選択的な取り込み能力、優れたデザイン性を利用することで、アルカン蒸気の形状選択的な取り込みを「目に見える」色変化、状態変化といった応答に変換し、検知することが可能となってきました。例えば、電荷移動錯体を「タグ」としてピラー [n] アレーン骨格に導入する

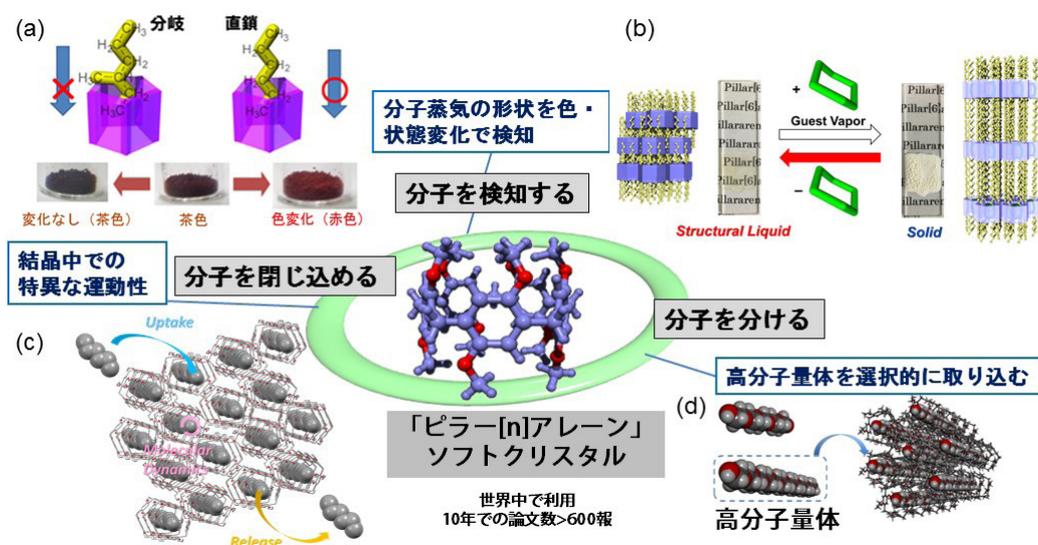


図 1 ピラー [n] アレーンを基にしたソフトクリスタル。アルカン蒸気の吸着により (a) 色変化、(b) 状態変化を示す。(c) 取り込まれたアルカン分子の運動性。(d) ピラー [n] アレーン結晶による高分子量体ソーティング。



ことで、アルカン蒸気取り込みに伴う結晶構造変化を色変化として検出することができました (図 1a)。<sup>[1]</sup> また、ピラー [n] アレーンの側鎖に適切な長さのアルカンを導入すると、側鎖のアルカンは空孔内部に包接され、これにより明確な規則構造を形成せず液体状態となります。しかし、この液体をアルカン蒸気に曝すことで、アルカン蒸気が空孔内に取り込まれ、側鎖のアルカンが空孔外に追い出されることで結晶化し、固体へと変化しました。このように、液体-固体状態変化によりアルカン蒸気を検出するソフトクリスタルの開発に成功しました (図 1b)。<sup>[2]</sup>

また、取り込まれたアルカン・高分子の結晶中での運動性、結晶中への分子量選択的な取り込みなどが明らかとなってきました。ピラー [n] アレーン空間ではアルカンは、伸び切ったトランス構造を形成しており、バルクのアルカンとは異なる運動性を示します (図 1c)。<sup>[3]</sup> 様々な分子量体の混合物の高分子から、高分子量体のみを選択的に取り込むことも見出しました (図 1d)。<sup>[4]</sup> 更なる分子デザインにより、様々な分子を狙って検知することが可能な、ホスト-ゲスト化学の視点からの新しいソフトクリスタル創成を目指して研究を進めています。

- 1) T. Ogoshi, Y. Shimada, Y. Sakata, S. Akine, T. Yamagishi, *J. Am. Chem. Soc.* **139**(16), 5664-5667 (2017). DOI: [10.1021/jacs.7b00631](https://doi.org/10.1021/jacs.7b00631)
- 2) T. Ogoshi, K. Maruyama, Y. Sakatsume, T. Kakuta, T. Yamagishi, T. Ichikawa, M. Mizuno, *J. Am. Chem. Soc.* **141**(2), 785-789 (2019). DOI: [10.1021/jacs.8b12253](https://doi.org/10.1021/jacs.8b12253)
- 3) T. Ogoshi, Y. Hamada, R. Sueto, Y. Sakata, S. Akine, A. M. P. Moeljadi, H. Hirao, T. Kakuta, T. Yamagishi, M. Mizuno, *Chem. Eur. J.* **25**(10), 2497-2502 (2019). DOI: [10.1002/chem.201805733](https://doi.org/10.1002/chem.201805733)
- 4) T. Ogoshi, R. Sueto, M. Yagyu, R. Kojima, T. Kakuta, T. Yamagishi, K. Doitomi, A. K. Tummanapelli, H. Hirao, Y. Sakata, S. Akine, M. Mizuno, *Nat. Commun.* **10**(1), 479 (2019). DOI: [10.1038/s41467-019-08372-1](https://doi.org/10.1038/s41467-019-08372-1)

## メカノフルオロクロミズム (MFC) を 確実に発現する蛍光性色素の分子設計 指針の確立を目指して

大山 陽介

広島大学大学院工学研究科・教授  
(A02 公募班 研究代表者)



外部刺激（摩砕⇔加熱）によって可逆的に色素の固体発光性を調整する技術を確立できれば、エポックメイキングな動的発光性分子材料・デバイスの創出に寄与するものと期待できます。私たちは、D- $\pi$ -A 型蛍光性色素の結晶が摩砕⇔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初めて見出し、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。そこで、分子配列・配向性や分子間相互作用を分子レベルで変化させて、MFC 特性に及ぼす影響を調べるのに適う新規な一連の D- $\pi$ -A 型蛍光性色素を分子設計・合成しました (図 1, 2)。得られた実験結果に基づいて、本 MFC 特性は摩砕前の結晶状態と摩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  $\pi$ - $\pi$  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 (図 3)<sup>[1]</sup>、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- $\pi$ -A 型の色素構造が必要であることが示唆されました (図 4)<sup>[2]</sup>。さらに、ピリジニウム系 D- $\pi$ -A 型蛍光性色素のカウンターアニオン (X<sup>-</sup>) を交換することで、容易に MFC 特性 (光吸収・蛍光発光波長の可逆な変化) を制御することにも成功しました (図 5)<sup>[3]</sup>。このように、分子配列・配向性を制御した D- $\pi$ -A 型メカノフルオロクロミック色素創製の分子設計指針を初めて提案することができました。本 MFC の発見は、動的有機固体発光化学分野の開拓や動的発光性分子デバイスの創出を図る上で重要であり、我々の発見を契機として活発な研究開発が国際的に行われています。

一方、新規なクラスレート形成蛍光性色素の結晶中にゲスト溶媒分子を包接・放出およびゲスト交換させることで分子配列・配向性や分子間相互作用を様々に変化させ、固体発光性を調整す

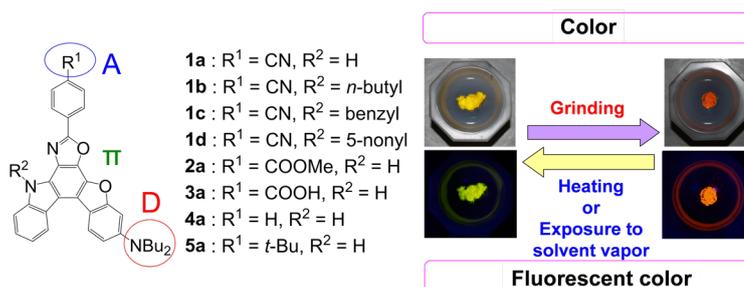


図 1 D- $\pi$ -A 型蛍光性色素の MFC

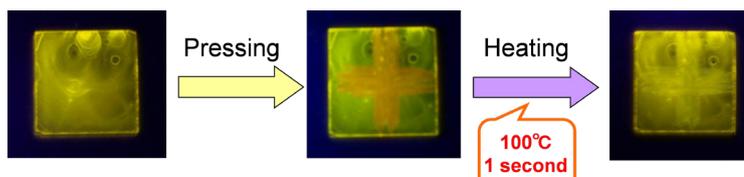


図 2 D- $\pi$ -A 型蛍光性色素キャストフィルムの MFC

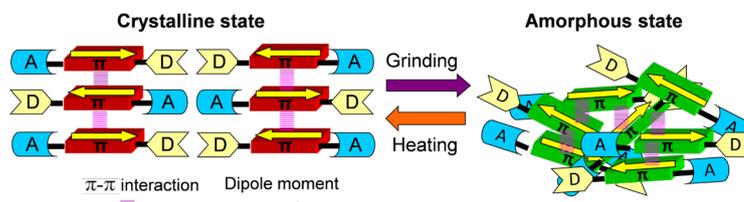


図 3 MFC における色素凝集状態と分子配列・配向性・分子間相互作用の変化

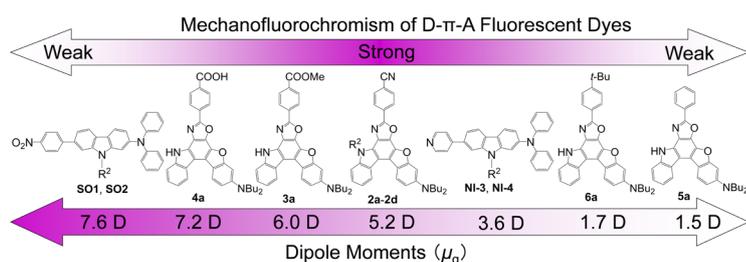


図4 D-π-A型蛍光性色素のMFC特性と双極子モーメント

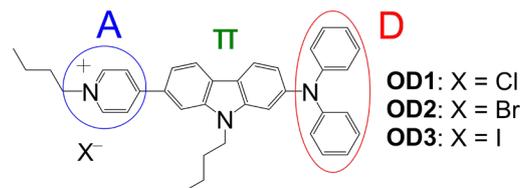


図5 ピリジニウム系D-π-A型蛍光性色素

ることにも成功しています<sup>[4]</sup>。現在は、光誘起電子移動 (Photo-induced Electron Transfer: PET) 特性を有する蛍光性色素を用いて、水やカルボン酸分子の包接・放出に伴う固体 PET 特性と固体発光特性の発現・消失を可逆的に制御することに挑戦しています<sup>[5]</sup>。

本研究代表者は、2017年4月から研究室の運営を行っています。本研究の実施には、広島大学の研究施設・設備・研究資料を主に使用しています。また、本学の自然科学研究支援開発センターの専門機器に対して技術専門職員が常駐しており、本研究課題の遂行を確実にする万全の施設およびサポート体制が整っています。ガラス、金属、木材工作に関しては、本学技術センターでの独自製作あるいは技術職員への依頼製作が可能です。さらに、2019年1月に今任景一助教が当研究室に着任しました。今任助教の専門は高分子材料であり、光や力に応答する機能性色素を用いた高分子クロミック材料の構造や機能の解明と制御を目指しています。研究室の学生さんおよび今任助教と協力して本研究課題を強力に推進し、新しい外部刺激応答性ソフトクリスタル群の構築を達成したいと考えています。

- [1] Y. Ooyama, Y. Kagawa, H. Fukuoka, G. Ito, Y. Harima, *Eur. J. Org. Chem.*, 5321-5326 (2009) DOI: [10.1002/ejoc.200900758](https://doi.org/10.1002/ejoc.200900758).
- [2] (a) Y. Ooyama, Y. Harima, *J. Mater. Chem.*, **21**, 8372-8380 (2011). DOI: [10.1039/c0jm03601c](https://doi.org/10.1039/c0jm03601c); (b) 大山陽介, 有機合成化学協会誌, **76** (10), 1024-1041 (2018). DOI: [10.5059/yukigoseikyokaishi.76.1024](https://doi.org/10.5059/yukigoseikyokaishi.76.1024).
- [3] Y. Ooyama, Y. Oda, Y. Hagiwara, H. Fukuoka, E. Miyazaki, T. Mizumo, *J. Ohshita, Tetrahedron*, **69**, 5818-5822 (2013). DOI: [10.1016/j.tet.2013.05.047](https://doi.org/10.1016/j.tet.2013.05.047).
- [4] Y. Ooyama, K. Yoshida, *New J. Chem.*, **29**, 1204-1212 (2005). DOI: [10.1039/B411591K](https://doi.org/10.1039/B411591K).
- [5] (a) S. Tsumura, T. Enoki, Y. Ooyama, *Chem. Commun.*, **54**, 10144-10147 (2018). DOI: [10.1039/C8CC06257A](https://doi.org/10.1039/C8CC06257A); (b) T. Enoki, Y. Ooyama, *Dalton Trans.*, **48**, 2086-2092 (2019). DOI: [10.1039/C8DT04527E](https://doi.org/10.1039/C8DT04527E); (c) D. Jinbo, K. Imato, Y. Ooyama, *RSC Adv.*, **9**, 15335-15340 (2019). DOI: [10.1039/C9RA02686J](https://doi.org/10.1039/C9RA02686J).



## ■ 結晶と液晶の狭間が面白い

尾崎 雅則

大阪大学大学院工学研究科・教授

(A03 公募班 研究代表者)



私が始めてソフトクリスタルという言葉を目にしたのは、4年ほど前だったでしょうか。それまで、35年あまり液晶の研究をしてきた私には、目から鱗が落ちたような思いでした。多くの液晶研究者は、液晶を、秩序のない液体状態から温度を下げて方位秩序が発現した状態と見るのが好きです。すなわち、「液晶は液体と結晶の中間的な状態」と言いますが、多くの場合「液から目線」で見えています。そして、液晶屋にとっての結晶は、分子の運動がほとんど止まって、三次元的な位置も方位もガチッと固定された硬い（固い）ものという印象です。ところが、その高秩序である結晶に柔軟なものがあって、外場に応答したり変形したりするソフトクリスタルというコンセプトがとても新鮮でした。いわゆる「結晶目線」の中間状態といったものでしょうか。

分子間相互作用という視点から液晶と結晶の境界に興味を持っていた私にとって、ソフトクリスタルという発想はとても刺激的でした。ここでは、フタロシアニン Pc のアルキル側鎖の長さを変えて分子間の相互作用を制御することにより、液晶と結晶の境界領域を調べた例を示します<sup>[1]</sup>。図1は、ノンペリフェラル位にアルキル鎖を導入した Pc の相図のアルキル鎖長依存性です。アルキル鎖長が5より短いときには、固体 (cryst) と等方液体 (Iso) しか現れませんが、C6以上の側鎖長では、液体相と固体相の間に、液晶相 (Col) が発現します。この場合、分子が円盤状なので、分子が積層カラム構造をとるカラムナール液晶相となります。通常のディスコティック液晶相は、C7より長い側鎖置換で発現するヘキサゴナルカラムナール (Colh) 相（ここでは Col1 と表示）が一般的です。この場合、Pc コア面はカラム軸に垂直、すなわち、隣接した Pc が真上に重なるようにスタックします。一方、アルキル鎖長が少し短い C6、C7 で発現する Col2 相では、Pc 分子がカラム内で一様に傾いた構造を形成します。何れの Col 相でも、 $0.1 \sim 0.2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  程度の比較的高い電子性の移動度が観測されますが、興味深いのは、C6 では液晶相 (Col2) で形成されたカラム構造が、低温域の結晶相でも維持され、しかも非常に高い ( $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  を超える) 移動度が観測されることです<sup>[2]</sup> (Col1 相の低温域の結晶相では、カラム構造は崩れ、過渡電流波形が分散的になり高い移動度を示しません)。

一般に、無置換 Pc はヘリンボーン構造

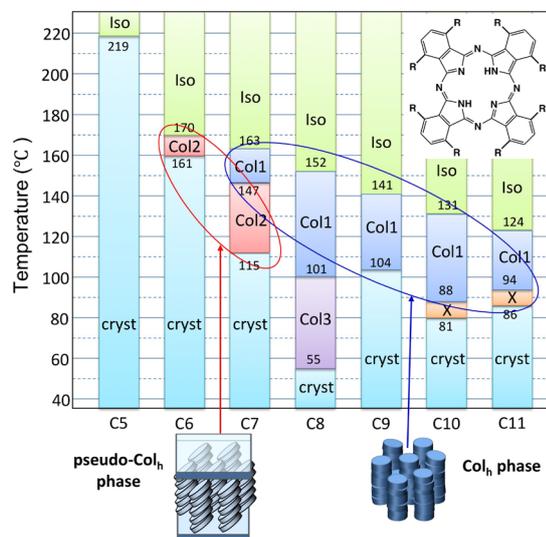


図1 アルキル側鎖を持つフタロシアニンで発現する液晶相 (Col) の側鎖長依存性

のように隣接した円盤分子同士が少しずれて重なっています。すなわち、側鎖長を短くしてコア間の相互作用を強めていくと、結晶における共役系分子本来の特性が顔を出してくるのかもしれませんが。事実、C6の結晶相では、図2に示すような結晶多形が見られ、無置換Pcと類似したヘリンボーン構造も形成します。また、溶媒蒸気暴露による多形間転移<sup>[3]</sup>や、種結晶で選択的に多形構造が制御される接種凍結<sup>[4]</sup>などの興味深い現象も観測されます。私は、この結晶と液晶の境界領域にソフトクリスタル発現のヒントがあるのではないかと期待しています。

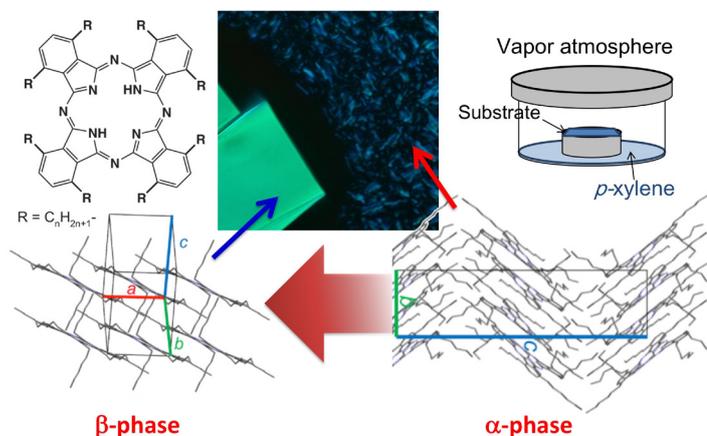


図2 C6PcH2の溶媒蒸気暴露による多形間転移  
(溶媒媒介転移)

- [1] M. Ozaki, M. Yoneya, Y. Shimizu, A. Fujii, *Liquid Crystals* **45** (13-15), 2376-2389 (2018). DOI: [10.1080/02678292.2018.1530375](https://doi.org/10.1080/02678292.2018.1530375)
- [2] Y. Miyake, Y. Shiraiwa, K. Okada, H. Monobe, T. Hori, N. Yamasaki, H. Yoshida, M. J. Cook, A. Fujii, M. Ozaki, Y. Shimizu, *Appl. Phys. Express* **4** (2), 021604 (2011). DOI: [10.1143/APEX.4.021604](https://doi.org/10.1143/APEX.4.021604)
- [3] Y. Anzai, T. Higashi, H. Kajii, A. Fujii, M. Ozaki, *Organic Electron.* **60**, 16-21 (2018). DOI: [10.1016/j.orgel.2018.05.029](https://doi.org/10.1016/j.orgel.2018.05.029)
- [4] T. Kitagawa, M. Fujisaki, S. Nagano, N. Tohnai, A. Fujii, M. Ozaki, *Appl. Phys. Express* **12** (5), 051011 (2019). DOI: [10.7567/1882-0786/ab15bb](https://doi.org/10.7567/1882-0786/ab15bb)

## A03 班長谷川 靖哉教授、北川 祐一講師が特許を出願し、その技術を紹介した番組が放映されました

希土類錯体の結晶状態をアモルファス化（相転移）させることに成功しました。（2019年4月に特許を出願しました。）その技術を使った強発光フィルムがテレビに放映されました。

2019年4月13日放映『[HBC アグリ王国\\_北海道NEXT](#)』



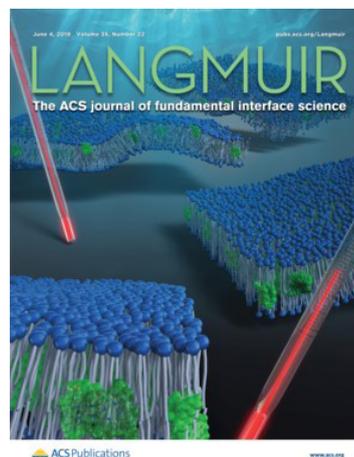
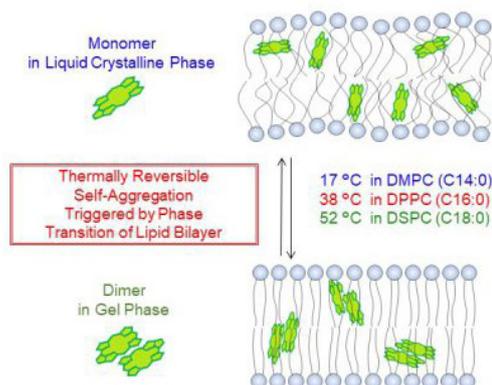
紫外線をあてると光る物質をみせる工学研究院 長谷川靖哉教授。  
農業とどんな関係が？

撮影：北海道大学

## A03 班 宮武 智弘教授の論文が Langmuir に掲載され Supplementary Cover Art に採択されました

Reversible Aggregation of Chlorophyll Derivative Induced by Phase Transition of Lipid  
 Nishimura, S. Nakayama, A. Horiuchi, M. Kumoda and T. Miyatake  
*Langmuir*, **2019**, 35, 22, 7242-7248 DOI: [10.1021/acs.langmuir.9b00586](https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b00586).

クロロフィルは光合成において光捕集やエネルギー変換の機能を果たす大変重要な成分です。光合成生物の中では多くのクロロフィル分子が適切に並べられることによって、高効率な分子間励起エネルギー移動や電子移動を実現しています。すなわち、クロロフィル分子の集積化を弱い外部刺激で制御することができれば、自在にクロロフィル分子の性質や機能を変化させることが期待されます。本研究では、クロロフィルの誘導体を脂質二分子膜の中に組み入れると、その脂質二分子膜の相挙動の変化によってクロロフィルの集積化と光物性が変化することを見出しました。本研究により、クロロフィル分子を取り巻く環境を変えることで、その分子配列を制御できることが示されました。



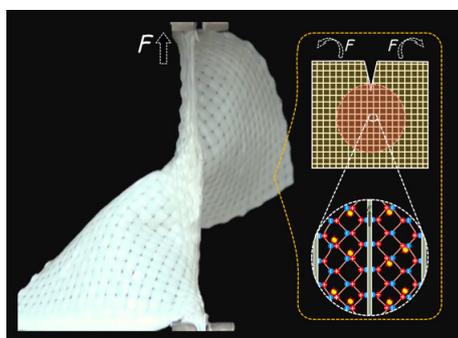
## A03 班 グン 剣萍教授の論文が Journal of Materials Chemistry A に掲載され背表紙に採択されました

### Superior Fracture Resistance of Fiber Reinforced Polyampholyte Hydrogels Achieved by Extraordinarily Large Energy-dissipative Process Zones

Y. Huang, D. R. King, W. Cui, T. L. Sun, H. Guo, T. Kurokawa, H. R. Brown, C.-Y. Hui and J. P. Gong

*Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(22), 13431-13440 DOI: [10.1039/C9TA02326G](https://doi.org/10.1039/C9TA02326G)

高靱性で柔らかい両性電解質ゲルと硬く柔軟なガラス繊維布との複合による繊維強化ソフト複合材料を創製した。本材料の靱性は、サンプルのサイズによって上昇し、あるセンチメートルスケールのサイズ以上では飽和する。このサイズを境に、ゲルマトリックス内に包埋された繊維が変形によって引き抜かれるモードから破断されるモードへ変化することで、極めて高い引き裂き耐性を示す。この編み込まれたガラス繊維は力を広範囲に伝達し、広いプロセスゾーンを形成する。あるサンプルサイズ以上で飽和したプロセスゾーンでは、引き裂きエネルギーが  $1000 \text{ kJ/m}^2$ 、ヤング率が数 GPa、破壊の強度が 300MPa に達する極めて強靱な材料となることがわかった。



Highlighting a study on super-tough fiber reinforced hydrogels and the origins of their large energy dissipation by the group of Professor Jian Ping Gong in the Faculty of Advanced Life Sciences at Hokkaido University.

Superior fracture resistance of fiber reinforced polyampholyte hydrogels achieved by extraordinarily large energy-dissipative process zones.

Fiber-reinforced polyampholyte hydrogels have demonstrated superior fracture resistance by saturating extraordinarily large energy-dissipative process zones, outperforming other existing tough materials. The hydrogel composites fill the gap between soft materials and traditional rigid materials.

As featured in:

*Journal of Materials Chemistry A*

See Jian Ping Gong et al., *J. Mater. Chem. A*, 2019, 7, 13431.

ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY | Celebrating 175th Anniversary

rsc.li/materials-a  
Registered charity number 207890

## A02 班 大山 陽介教授の論文が RSC Adv. に掲載されました

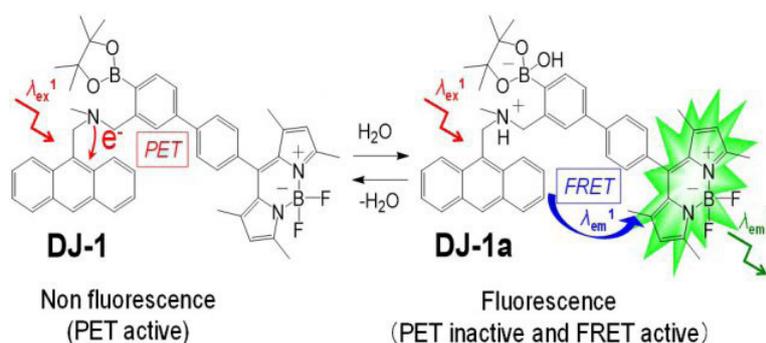
Fluorescent sensor for water based on photo-induced electron transfer and Förster resonance energy transfer: anthracene-(aminomethyl)phenylboronic acid ester-BODIPY structure

D. Jinbo, K. Imato and Y. Ooyama

*RSC Adv*, 2019, 9, 15335-15340. DOI: [10.1039/C9RA02686J](https://doi.org/10.1039/C9RA02686J)

FRET(Förster Resonance Energy Transfer) を利用した水分検出用蛍光性センサー：アントラセン-アミノメチルフェニルボロン酸エステル-BODIPY

大きなストークスシフトを有する PET(photo-induced electron transfer)-FRET(Förster resonance energy transfer) 型蛍光性水センサーとして **DJ-1** の開発に成功し、**DJ-1** が水分検出を検出することで PET の抑制に伴い FRET が増強 (蛍光性の発現) することを明らかにしました。



## A03 班 グン 剣萍教授の論文が *Advanced Materials* に掲載され見返しに採択されました

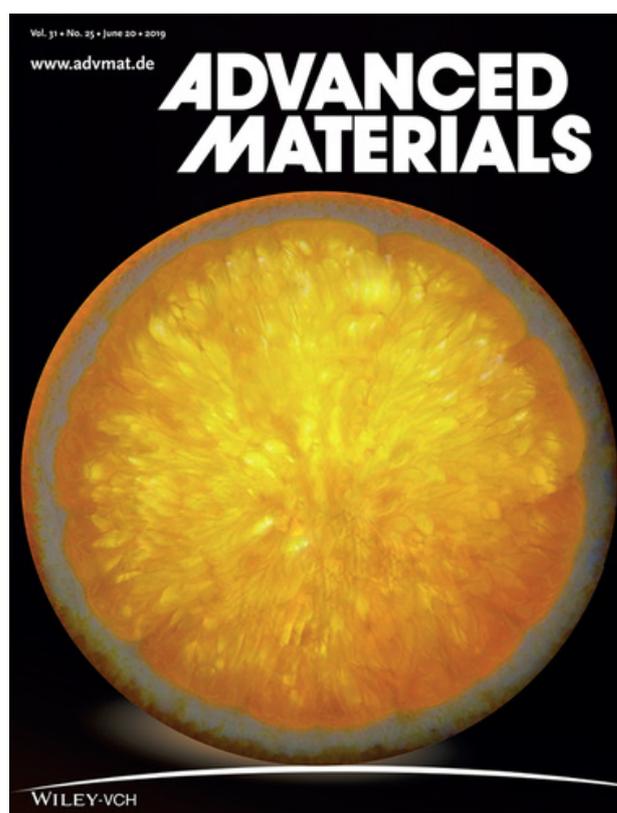
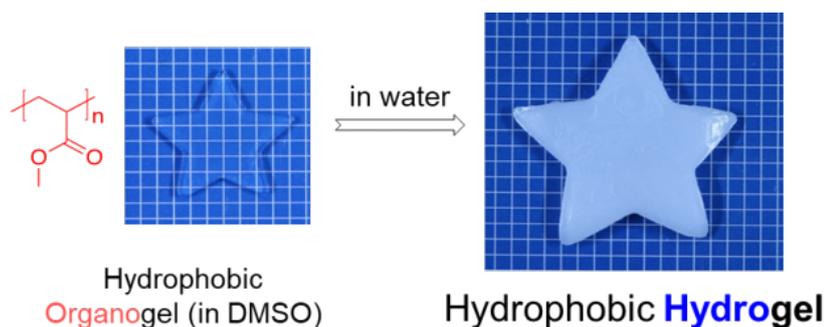
### Hydrophobic Hydrogels with Fruit-like Structure and Functions

H. Guo, T. Nakajima, D. Hourdet, A. Marcellan, C. Creton, W. Hong, T. Kurokawa and J. P. Gong

*Advanced Materials*, **2019**, 31(25), 1900702 [DOI: 10.1002/adma.201900702](https://doi.org/10.1002/adma.201900702)

フルーツ様の構造・機能を有する疎水性ハイドロゲル

「疎水性高分子網目が水中で膨潤する」という一見常識外れの現象を用いて、表面に疎水性高分子の「皮」を有する、フルーツ様構造のハイドロゲルを得ることに成功しました。本ゲルは、濃い塩水に浸漬した時、水だけを選択的に取り込みます。本ゲルを「絞る」ことにより、塩水から水を手軽に取り出すことが可能です。



## A03 班 恩田 健教授と宮田 潔志助教の論文が Journal of Physical Chemistry Letters に掲載、Supplementary Cover に採択され、研究成果がプレスリリースされました

### Suppression of Structural Change upon $S_1$ - $T_1$ Conversion Assists Thermally Activated Delayed Fluorescence Process in Carbazole-Benzonitrile Derivatives

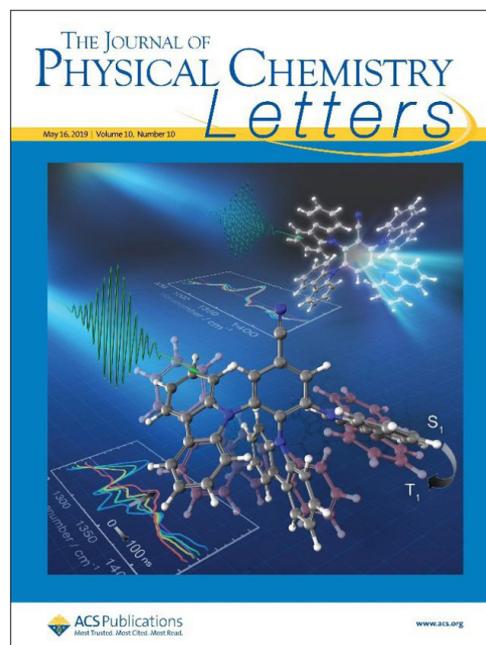
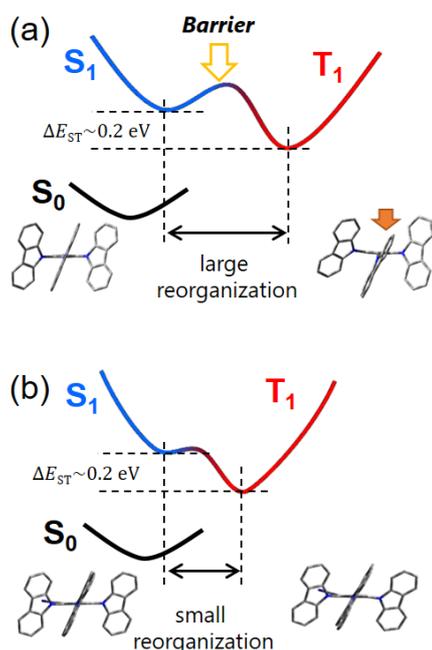
Masaki Saigo, Kiyoshi Miyata, Sei'ichi Tanaka, Hajime Nakanotani, Chihaya Adachi, Ken Onda

*Journal of Physical Chemistry Letters*, **2019**, 10, 2475-2480 DOI: [10.1021/acs.jpcllett.9b00810](https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.9b00810)

非常に短時間で生じる有機発光材料の分子の形状変化をリアルタイムで分析する手段を開発しました。さらにこの手段を第三世代有機 EL 発光材料に適用することにより、その発光効率を決定づける要因の解明に成功しました。

本研究のポイント：

- 有機発光材料における発光過程は、高エネルギー状態において超高速の時間スケール（10億分の1秒程度）で起こっています。発光材料の効率や耐久性は、この過程における分子の形に支配されていることが予想されていましたが、実際にこれらの過程を分析する手段はありませんでした。そこで1兆分の1秒の時間幅をもつパルスレーザーを用いた時間分解赤外振動分光法により、短時間で変化する分子の構造の分析を可能にする手段を開発しました。
- 開発した分析手段を用い、九州大学大学院工学研究院の安達千波矢教授の研究グループと共同で、第三世代有機 EL 発光材料の発光過程における分子変形を実際に観測しました。その結果、発光効率が高い分子では発光過程における分子変形が抑えられていることが明らかになりました。これは高効率な分子材料を戦略的に設計するための重要な指針になると期待されます。



## A03 班 グン 剣萍教授の論文が Journal of Materials Chemistry A に掲載されました

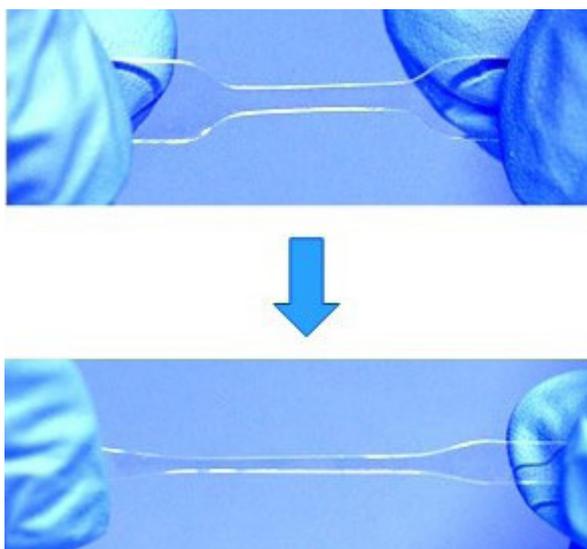
### Facile Synthesis of Novel Elastomers with Tunable Dynamics for Toughness, Self-healing and Adhesion

L. Chen, T. L. Sun, K. Cui, D. R. King, T. Kurokawa Y. Saruwatari and J. P. Gong

*Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(29),17334-17344 [DOI: 10.1039/C9TA04840E](https://doi.org/10.1039/C9TA04840E)

#### 動的な靱性、自己修復性及び接着をチューニングできる新規エラストマーの合成

本研究では、有機溶媒を使用せずにアクリレートモノマーの一段階フリーラジカル共重合により新規エラストマーを合成した。Kuhn セグメント（高分子鎖の特徴的な長さ）の緩和時間によって特徴付けられるエラストマーの動的力学物性は、アクリレートモノマーの構造および組成を変えることによって6桁にわたって広く調整することができる。すなわち、一定温度・一定変形速度において極めて硬い（柔らかい）、丈夫（脆い）などの多彩な力学応答を示すよう材料をチューニングできる。微小変形の線形レオロジーから見積もられる脆性－延性転移辺りの時間スケールと、それと対応する変形速度で行った大変形引張試験における靱性が概ね最大を示し、レオロジーのプロファイルから材料の大変形における靱性を評価することができる。本材料の破壊エネルギーや破壊までの延伸仕事量は天然ゴムに匹敵し、これまで報告された中で最も高い。また、100%の自己回復性とガラス基板やプラスチック基板に対して高い接着強度を示した。本材料は、極めて簡便で低環境負荷の合成方法で作成でき、容易に動的力学物性をチューニングできることから、新たなエラストマー材料の作製手法として期待される。



A02 班 内橋 貴之教授の論文が *Nanoscale* に掲載されました

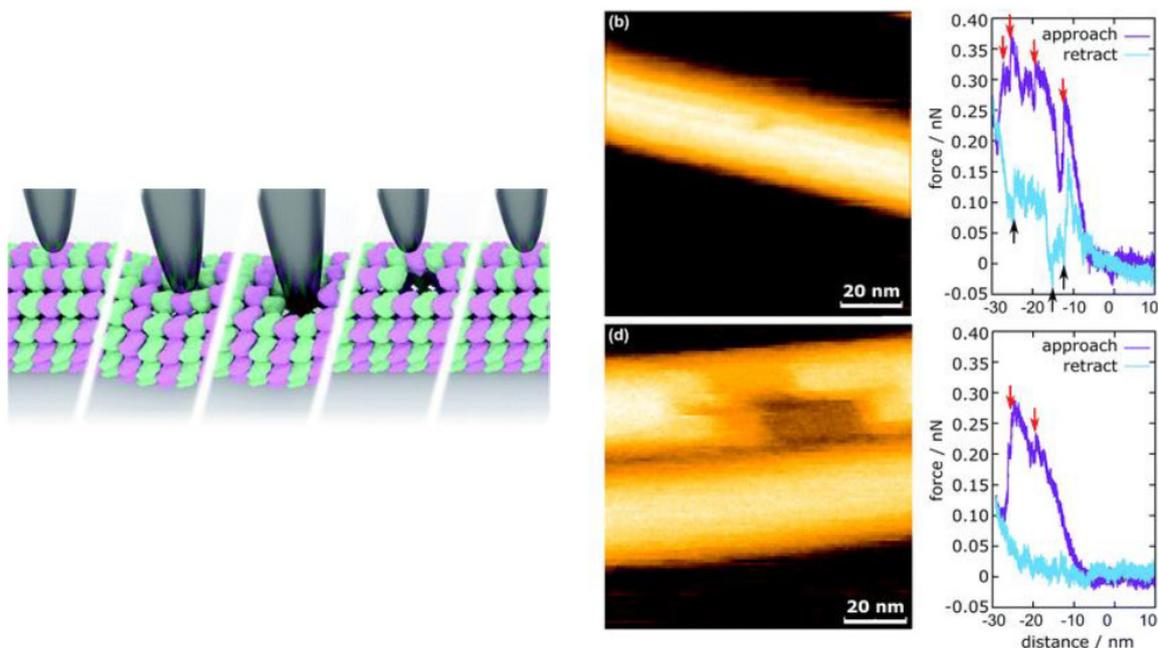
## Microtubule Self-Healing and Defect Creation Investigated by In-Line Force Measurements During High-Speed Atomic Force Microscopy

C. Ganser and T. Uchihashi

*Nanoscale*, 2019,11, 125-135 DOI: <https://doi.org/10.1039/C8NR07392A>

高速 AFM・in-line 力計測モードの開発による微小管への欠陥形成と自己修復過程の観察

高速原子間力顕微鏡によるイメージング中に任意の位置で力計測を行うことが可能な in-line フォースカーブモードを開発しました。開発した手法を用いてタンパク質重合体である微小管の局所位置でフォースカーブを取得し、単一欠陥を形成することに成功しました。また、生成欠陥サイズに依存した散逸エネルギーの計測から微小管を形成するチューブリンタンパク質間の結合エネルギーを見積もることが出来ました。この手法は、今後ソフトクリスタルの局所力学特性の計測や局所構造制御に利用することが期待されます。



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

### Hydrogel Microellipsoids that Form Robust String-Like Assemblies at the Air/Water Interface

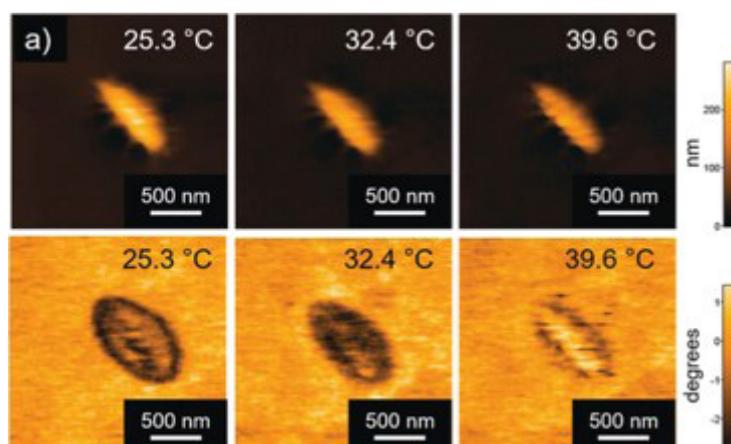
K Honda, Y Sazuka, K. Iizuka, S. Matsui, T. Uchihashi, T. Kureha, M. Shibayama, T. Watanabe and D. Suzuki

*Angewandte Chemie International Edition*, **2019**, 58, 7294-7298

DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.201901611>

#### 気水界面での楕円形ハイドロゲルヒモ状集合状態形成

ポリスチレンと NIPAm で形成した剛体楕円状微粒子のコアにハイドロゲルで殻構造を形成することにより、気水界面での安定なヒモ状集合を形成することに成功しました。コアとなる楕円状微粒子のみランダムな集合状態をのみが形成されたことから、殻の柔軟性がコロイドの異方的集合に重要であることを示しています。高速原子間力顕微鏡では楕円状構造体のサイズの決定を行い、さらに、位相イメージングによりハイドロゲル殻が温度上昇により収縮していく過程を観察しました。



## A02 班 内橋 貴之教授の論文が *Angewandte Chemie International Edition* に掲載されました 2

### Non-Thermoresponsive Decanano-sized Domains in Thermoresponsive Hydrogel Microspheres Revealed by Temperature-Controlled High-Speed Atomic Force Microscopy

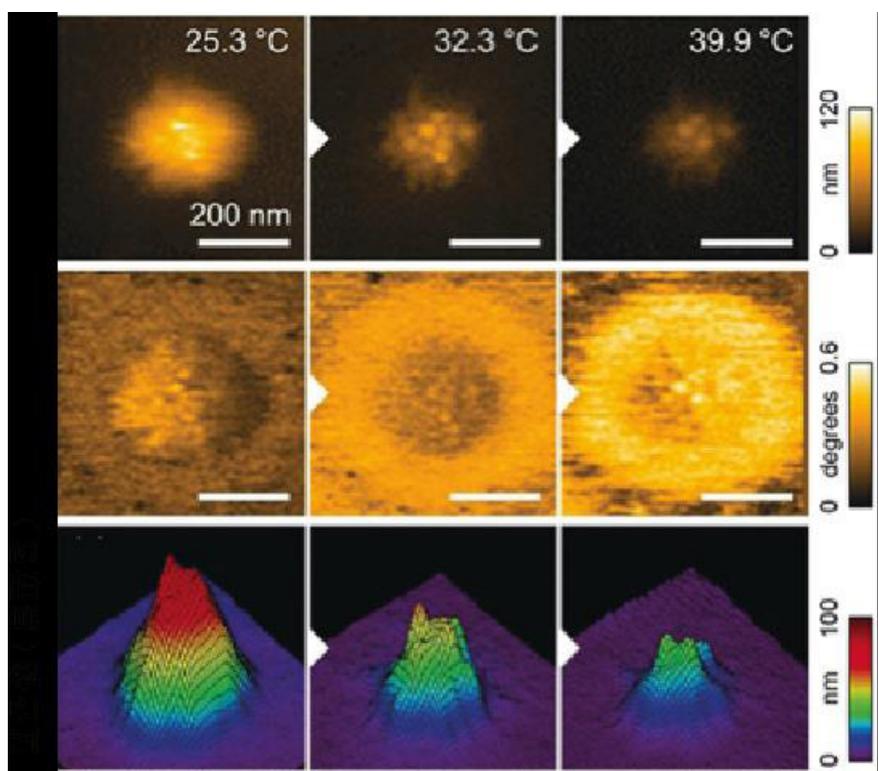
Y. Nishizawa, S. Matsui, K. Urayama, T. Kureha, M. Shibayama, T. Uchihashi and D. Suzuki

*Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58, 8809-8813

DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.201903483>

温度制御型高速 AFM で明らかにする熱応答性ハイドロゲル微粒子中のナノサイズ

温度制御型高速原子間力顕微鏡を用いて、熱応答性の pNiPAm ハイドロゲル微粒子の温度依存的収縮過程を観察したところ、微粒子内部に非熱応答性のナノサイズのドメインが存在することを見出しました。また、この非熱応答性ドメインの存在は微粒子の重合法と重合時温度に依存することもわかりました。本研究結果は刺激応答性ハイドロゲル微粒子重合の設計指針を与えるものです。



## A02 班 内橋 貴之教授の論文が Chemical Communications に掲載され Outside Cover に採択されました

### Protein Uptake into Individual Hydrogel Microspheres Visualized by High-Speed Atomic Force Microscopy

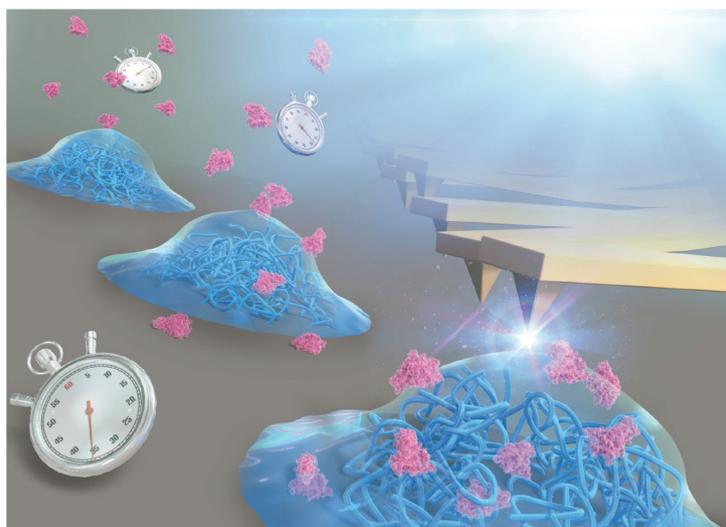
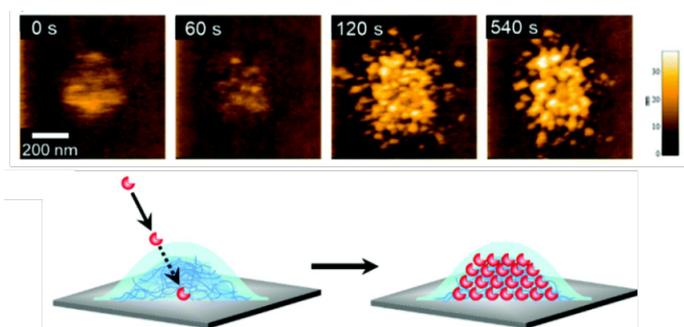
S. Matsui, K. Hosho, H. Minato, T. Uchihashi and D. Suzuki

*Chemical Communications*, 2019, 55, 10064-10067

DOI: <https://doi.org/10.1039/C9CC05116C>

#### 高速原子間力顕微鏡によるハイドロゲル微粒子へのタンパク質取り込み過程の可視化

高速原子間力顕微鏡でハイドロゲル微粒子へのタンパク質の取り込み過程を可視化することに成功しました。高荷電は微粒子へはタンパク質の過剰に取り込みによるタンパク質凝集層の形成と微粒子の凝集が誘起され、一方、低荷電微粒ではタンパク質層と微粒子凝集体の形成が抑制されることを明らかにしました。この研究成果は、凝集しにくい人工蛋白質シャペロンやドラッグデリバリーシステムの開発につながると期待されます。





## A01 班 鈴木 康介 先生が准教授に着任なさいました

A01 班 鈴木 康介 先生が 2019 年 6 月 1 日付で、東京大学大学院 工学系研究科応用化学専攻 准教授に着任なさいました。

## A02 班 嘉部 量太 先生が准教授に着任なさいました

A02 班 嘉部 量太 先生が 2019 年 8 月 1 日付で、沖縄科学技術大学院大学 有機光エレクトロニクスユニット准教授に着任なさいました。

## 加藤領域代表が、北海道大学ディスティングイッシュトプロフェッサー称号を授与されました

2019年4月16日付与式



## A03-03 班 野々山 貴行 特任助教が公益社団法人 高分子学会より高分子研究奨励賞を受賞しました

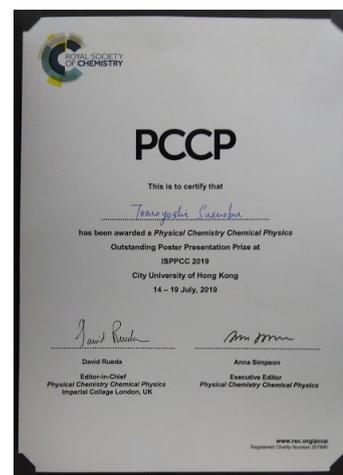
2019年5月30日受賞

A03-03 班 研究分担者 野々山 貴行（北海道大学大学院生命科学院 特任助教）  
高靱性ゲル・バイオセラミックスの複合と骨形成誘導に関する研究  
[公益社団法人高分子学会 高分子研究奨励賞受賞者](#)

## A02-02 班 末延 知義 助教が ISPPCC 2019 において Physical Chemistry Chemical Physics (PCCP) Outstanding Poster Presentation Prize を受賞しました

2019年7月14日-19日

A02-02 班 研究分担者 末延 知義（大阪大学大学院工学研究科 助教）  
Polymorphism and Luminochromism of Coordinatively-Flexible Tetrahedral Manganese(II) Complexes



## A02 班 内橋 貴之教授が IEEE 3M Nano 2019 Best Conference Paper Award を受賞しました

2019年8月4日-8日

A02 班 内橋 貴之（名古屋大学大学院理学研究科 教授）  
Real-time Nanoscale Visualization of Biological Molecules at Work with High-speed Atomic Force Microscopy



## ■ 光化学応用講座 2018 – 光機能性結晶材料の新展開：基礎と応用の先端科学 –

「光化学応用講座 2018」が平成 30 年 11 月 5 日 (月)、東京大学生産技術研究所にて、光化学協会主催、本領域共催で開催された。本講座は企業の研究者や学生を対象とした光化学の応用に関する講座であり、今年度は、副題を“光機能性結晶材料の新展開：基礎と応用の先端科学”として、光機能性結晶材料に関する下記のプログラムで実施された。世界を先導する研究者が講師となり、光機能性結晶材料の物質創製・構造開拓、機能導出および結晶構造予測や物性解明への理論的アプローチについて、最新の研究開発動向とともに基礎から応用までの詳しい解説がなされた。併せて、研究に不可欠な分光計測と理論計算の先端技術が紹介された。本講座にはアカデミアから産業界まで、50 名超の参加者があった。

### 【プログラム】

- 10:30-10:35 Welcome Remarks  
石井和之 東京大学生産技術研究所 教授
- 10:35-11:25 “蒸気応答する光機能性結晶材料”  
加藤昌子 北海道大学大学院理学研究院化学部門 教授
- 11:25-12:15 “機械的刺激に応答する金イソシアニド錯体の仮説先行型デザイン”  
伊藤 肇 北海道大学大学院工学研究院応用化学部門 教授
- 12:15-13:30 Lunch
- 13:30-13:50 “技術紹介 1：過渡吸収分光法の背景技術・製品・測定上のコツ”  
中川達央 株式会社ユニソク
- 13:50-14:40 “芳香族ケイ素化合物の新規合成プロセスの開拓と固体光物性”  
山野井慶徳 東京大学大学院理学系研究科化学専攻 准教授
- 14:40-15:30 “ソフトクリスタル解析のための結晶計算”  
後藤仁志 豊橋技術科学大学大学院工学研究科情報・知能工学系 准教授
- 15:30-15:50 “技術紹介 2：Gaussian と GaussView で解析する分子の励起状態”  
中山尚史 コンフレックス株式会社
- 15:50-15:55 Closing Remarks
- 16:00-17:00 交流会

具体的な講座の内容として、午前の部では、最初に加藤昌子先生から、光機能性結晶材料の先駆けであるベイポクロミック結晶の基礎と応用性の概説の後、金属錯体の分子構造に基づく結晶設計法と物性評価法、構造 - 機能相関が紹介された。伊藤 肇先生からは、メカノクロミズムを示す金イソシアニド錯体の発見から最新の機能発現機構、分子設計指針と機能化について紹介された。午後は、ユニソク中川達央様から、過渡吸収分光法の基礎と先端技術が紹介された後、山野井慶徳先生から、芳香族ケイ素化合物を題材に、有機合成法と結晶の光機能性評価法、デバイス化が紹介された。後藤仁志先生からは、分子性結晶を対象とする量子力学と分子力学を駆使した計算方法の基礎と結晶多型探索、構造予測の最新状況が紹介された。最後にコンフレックス中山



尚史様より、励起状態の最新計算技術が紹介された。

講師の先生方による先端研究に関する熱い講義には、終始活発な質問や議論が交わされ、受講者の光機能性結晶材料への理解が深まり、興味が広がったものと期待される。講座終了後の交流会でも、講演者を囲んで講義内容を掘り下げた議論や研究交流につながる議論が交わされた。

報告 平野 誉 (A02-02 研究代表者)





## ■ 第4回公開シンポジウム

2019年4月26日(金)に、本領域の第4回公開シンポジウムを東京大学生産技術研究所コンベンションホールにて開催しました。本領域の関連研究者ならびに評価グループの徳丸克己先生、井上晴夫先生、西原 寛先生、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121名の多数のご参加を頂きました。シンポジウムでは、はじめに東京大学生産技術研究所所長の岸 利治様からご挨拶と生産技術研究所のご紹介を賜りました。その後、加藤昌子領域代表及び計画班班長による領域の概要説明を行い、計画班研究代表者の中から5名の先生方に最新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、ソフトクリスタルと呼ぶにふさわしい新たな物質群の特異な物性に関する研究成果に加え、ソフトクリスタルの発現機構解明や新機能創成についての新奇な知見などが報告されました。また、本領域も3年目に入ったところですが、講演者の先生方からは、この間に共同研究で生まれた新たな成果について数多く紹介されました。多数の共同研究が確実に進捗しているこの状況は、様々な研究分野の専門家である本領域参画研究者の個々の優れた能力の相乗効果の表れであると感じました。

そして、「ソフトクリスタル講演会」と題して、今回は本領域の評価グループとしてご参画頂いている西原 寛先生から、本研究領域の多くの研究者にも関連する新規な有機・無機複合二次元物質を中心とした様々な研究成果について、その独自の研究展開はもとより、様々な産業分野への応用展開についても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、井上晴夫先生、西原 寛先生及び文部科学省学術調査官の岩倉いずみ先生より、本研究領域の多彩な研究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、参画者一同にとって大変励みに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、会場の準備から当日の会議運営に至るご尽力を賜りました、石井和之氏と村田 慧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「ソフトクリスタル」第4回公開シンポジウム

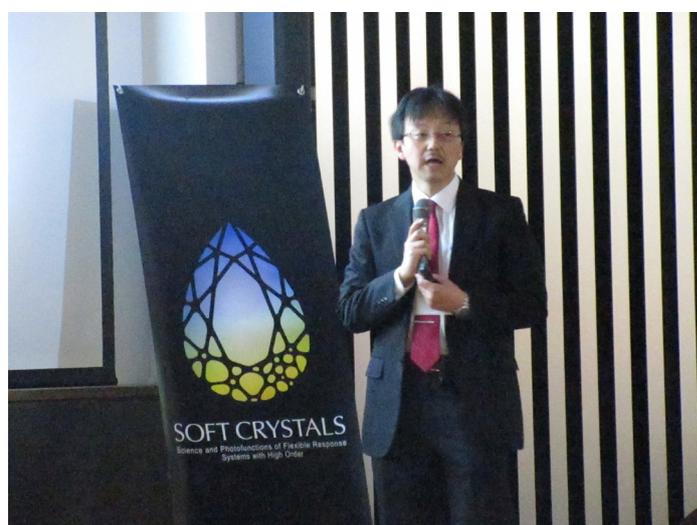
日時： 2019年4月26日(金)

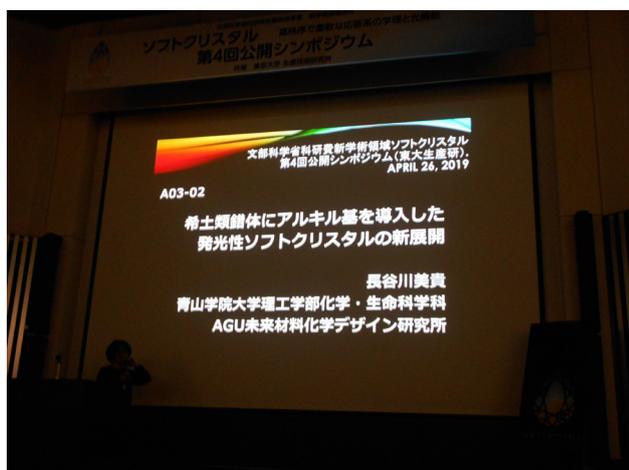
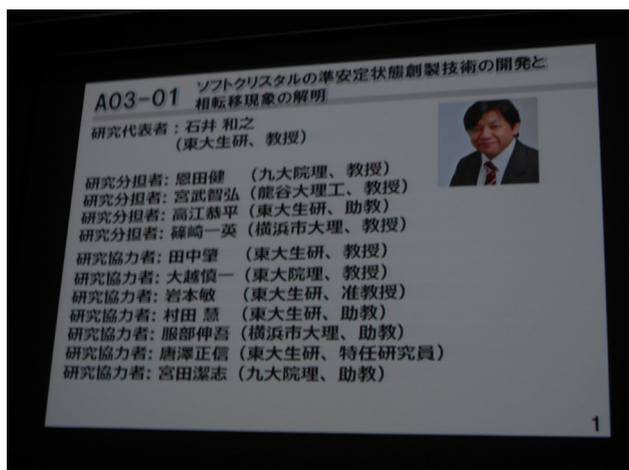
会場： 東京大学生産技術研究所コンベンションホール

- 13:00-13:05 東京大学生産技術研究所 岸 利治 所長 ご挨拶
- 13:05-13:20 領域説明 加藤 昌子 (北大院理)
- 13:20-13:35 A01 班の説明 加藤 昌子 (北大院理)
- 13:35-13:50 A02 班の説明 伊藤 肇 (北大院工)
- 13:50-14:05 A03 班の説明 石井 和之 (東大生産研)
- 休憩
- 14:35-15:05 「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」  
A01-01 加藤 昌子 (北大院理)



- 15:05-15:35 「ソフトクリスタルの厳密柔軟性の新しい知見」  
A01-02 高見澤 聡 (横浜市大院生命ナノ)
- 15:35-16:05 「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」  
A02-01 伊藤 肇 (北大院工)
- 16:05-16:35 「ソフトクリスタルの準安定状態創製 ～凝集過程への摂動～」  
A03-01 石井 和之 (東大生産研)
- 16:35-17:05 「希土類錯体にアルキル基を導入した発光性ソフトクリスタルの新展開」  
A03-02 長谷川 美貴 (青山学院大理工)
- 休憩
- 17:15-17:55 ソフトクリスタル講演会  
「有機・無機複合二次元物質配位ナノシートの科学」  
西原 寛 東京大学大学院理学系研究科 教授
- 18:00-18:10 講評







## ■ 第3回ソフトクリスタル領域全体会議

2019年4月26日(金)に開催した第4回公開シンポジウムに引き続き、翌日の2019年4月27日(土)に第3回ソフトクリスタル領域全体会議を東京大学生産技術研究所にて開催しました。本領域の研究者が一堂に会し、そのうち24名が研究の進捗状況を報告しました。本会議では公募班の研究者を中心に研究成果の報告が行われ、新しいソフトクリスタル系の創製、新奇な物性・機能の発現、ソフトクリスタルの詳細な構造や生成機構の解明につながる新しい分析・評価技術等について、各研究員が持つ専門性が活かされた独創的な研究成果が数多く報告されました。領域発足時の計画班に加えて公募班の研究者が参画したことによって、ソフトクリスタルの学理解明や新機能性材料の創出につながる新提案がなされたことで、本領域研究の意義を改めて理解する機会となりました。領域会議も回を重ねるごとに研究者間の相互理解が深まり、発表後の質疑応答のみならず、休憩時間や意見交換会でも活発な議論が随所で起こり、共同研究の進捗状況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。また、各研究者からの報告の後、評価グループの徳丸克己先生、西原 寛先生からそれぞれ講評を賜り、領域研究のさらなる進展につながる貴重なご意見を頂くこともできました。

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。

文責 宮武 智弘 (龍谷大学, A03-01 研究分担者)

### 【プログラム】

#### 第3回 ソフトクリスタル領域全体会議

日時：2019年4月27日 8:30-18:00

会場：東京大学生産技術研究所 大セミナー室 (D棟 W601)

- 8:30-8:50 金属酸化物ソフトクリスタルの創製と機能制御  
A01・公募班 鈴木 康介 (東大院工)
- 8:50-9:10 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  
A01・公募班 佐藤 弘志 (東大院工)
- 9:10-9:30 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相転移機構の解明  
A01・公募班 植草 秀裕 (東工大院理)
- 9:30-9:50 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  
A01・公募班 生越 友樹 (京大院工)
- 9:50-10:10 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  
A01・公募班 酒田 陽子 (金沢大理工)
- 10:10-10:30 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・公募班 榊 茂好 (京大福井センター)
- 10:30-10:40 休憩 (コーヒーブレイク)
- 10:40-11:00 キラリティー制御が可能なソフトクリスタルの開拓  
A01・公募班 松本 有正 (奈良女大院自然)



- 11:00-11:20 高分子ソフトクリスタルの創製と光機能の開拓  
A01・公募班 池田 富樹（中央大研究開発機構）
- 11:20-11:40 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・公募班 伊藤 傑（横国大院工）
- 11:40-12:00 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・公募班 内橋 貴之（名大院理）
- 12:00-13:00 意見交換会（昼食）
- 13:00-13:20 光で創る金属錯体系ソフトクリスタル  
A02・公募班 持田 智行（神戸大院理）
- 13:20-13:40 D- $\pi$ -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  
A02・公募班 大山 陽介（広島大院工）
- 13:40-14:00 ソフトクリスタルにおける光誘起電荷分離・再結合発光過程の制御  
A02・公募班 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）
- 14:00-14:20 超高速時間分解分光を用いたソフトクリスタルの光機能の解明  
A03・計画班 宮田 潔志（九大院理）
- 14:20-14:40 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実時間観測  
A03・公募班 岩村 崇高（富山大院理工）
- 14:40-15:00 液晶の深化によるソフトクリスタルの創製と機能開拓  
A03・公募班 尾崎 雅則（阪大院工）
- 15:00-15:10 休憩（コーヒープレイク）
- 15:10-15:30 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・公募班 中嶋 誠（阪大レーザー研）
- 15:30-15:50 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  
A03・公募班 立川 貴士（神戸大分子フォトサイエンス研究センター）
- 15:50-16:10 テーブルトップ型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  
A03・公募班 羽田 真毅（筑波大エネルギー物質科学研究センター）
- 16:10-16:30 水素結合型遷移金属錯体によるナノ多孔質結晶と PCET 伝導機構の研究  
A03・公募班 田所 誠（東理大理）
- 16:30-16:50 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  
A03・公募班 大久保 貴志（近畿大理工）
- 16:50-17:10 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  
A03・公募班 吉川 浩史（関学大理工）
- 17:10-17:30 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・公募班 石川 立太（福岡大理）
- 17:30-17:50 新たな光機能を付与したペロブスカイト材料の開拓  
A03・公募班 木下 卓巳（東大院総合）
- 17:50-18:00 閉会の挨拶  
領域代表 加藤 昌子





## 新学術領域研究「ソフトクリスタル」第4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」

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、領域内における将来性ある研究者の育成、および研究者間の交流の促進を図るため、若手研究者および学生を対象とした若手会を企画しております。The 2nd International Symposium on Soft Crystals (ISPPCC2019 プレシンポジウム) 前日の2019年7月11日には、第4回若手会として「ソフトクリスタル・インキュベーションミーティング」を開催致しました(於 東京大学本郷キャンパス)。今回は、参加者各々がソフトクリスタルへの理解を深めるとともに、自身の研究キャリアや進路について考える機会とすることを狙いとして、領域にご所属の先生方3名をお招きし、ご自身のこれまでのご研究の軌跡と現在の研究内容についてご講演を頂きました。当日は、計画班・公募班より計44名(一般20名、学生24名)のご参加を頂きました。

まず初めに、長谷川美貴先生(青山学院大・A03班)より、「きっかけを信じる: 私が希土類にたどりつくまでと未来への展望」と題して、希土類錯体の魅力からこれまでのご研究の道のりまで、若手向けに趣向が凝らされた内容にてご講演を頂きました。続いて、佐藤文菜先生(自治医科大・A02班)より、「光応答性分子の動的結晶構造解析によせて」と題して、結晶構造解析や蛍光X線ホログラフィーなど、先生がこれまでに携わられたご研究を、様々な経験談を交えながらご紹介頂きました。最後に、恩田健先生(九州大・A03班)より「時間分解赤外振動分光を用いた固体中の動的過程の解明」と題し、時間分解赤外振動分光法について、基礎理論からソフトクリスタルをはじめとする動的過程への応用までを幅広くお話頂きました。

どの先生方も、ご自身の豊富な研究経験に裏打ちされた大変興味深いお話をご披露下さり、講演後には参加者より多くの質問が寄せられ、活発な議論が行われました。さらに講演会後には、本郷キャンパス内にて

意見交換会を行い、当日の講演内容や各々のソフトクリスタル研究などについて白熱した議論が行われ、盛況のうちに幕を閉じました。

最後に、ご多忙中のところ講演をお引き受け頂きました先生方に、心より御礼申し上げます。(文責: 村田)



ご講演中の長谷川先生、佐藤先生、恩田先生



講演会の様子



ご講演者・参加者による集合写真

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)、吉田将己 (A01班)、村田慧 (A03班)、大曲仁美 (A03班)



## ■ The 2nd International Symposium on Soft Crystals 開催報告

本領域総括班が主催した第2回ソフトクリスタル国際シンポジウムが、2019年7月12日から14日にかけて、ラディソンホテル成田のコンベンションセンターで開催され、国内から70名、国外から10名程度と第一線で活躍する多数の研究者が一堂に会した。

加藤昌子領域代表による Welcome remarks により幕を開け、シンポジウムの参加者に向け領域のコンセプトや趣旨が説明された。会期中は、国内外の研究者から、素晴らしい研究成果を紹介するわくわくするようなプレゼンテーションが息つく間もなくつづき、ソフトクリスタルに関する研究の奥深さを感じる事ができた。

Keynote Speakers には国外から3名の研究者を招聘し、Prof. Miguel A. Garcia-Garibay (University of California, Los Angeles)、Prof. Peter C. Ford (University of California, Santa Barbara) および Prof. Vivian W.-W. Yam (The University of Hong Kong) がご快諾くださった。Prof. Garcia-Garibay は、動的な分子性ユニットを包接する Metal-Organic Frameworks の設計コンセプトとその開発について紹介され、系統的な物質群の挙動に一同かたずをのんで聞き入った。Prof. Yam は、発光性金錯体を主軸に、その共有結合や配位結合を介した超分子の開発と、機能性材料として発展しうる三重項発光体や発光性シグナルセンサーへの応用展開が紹介された。圧倒的な迫力に、研究内容とともにその強い思いも感じられる素晴らしいご講演であった。なお、Prof. Ford は体調が優れずご欠席であったにも関わらず、ご丁寧な連絡を頂き、一同感激した場面があった。

Soft Crystals Lectures では、本領域の班長3名から最先端のソフトクリスタルに関する研究が紹介された。加藤代表（領域代表・A01 班長）からは、蒸気の吸脱着に対して結晶の発色や発光色に変化する一連の白金錯体のソフトクリスタルが紹介された。これらの現象は、蒸気の有無による結晶相転移あるいは分子構造変化を伴い、準安定状態を複数有する白金錯体ゆえの系統的な現象として新たな研究領域に位置付けられるものであった。伊藤 肇氏（A02 班長）からは、金錯体の単結晶—単結晶相転移による発光色変化を基軸に一連の発展的成果が紹介された。特に、反応物質同士のメカニカルな相互作用による有機合成反応については、機械的刺激により結晶表面がフレキシブルに変化して化学反応を起こすことを証明した。石井和之氏（A03 班長）からは、ロータリーエバポレーターの回転方向に依存し、分子自身は異方性を示にくいフタロシアニン骨格が円偏光性を示す超分子構造体を形成することを証明し、結晶成長のカイラリティが比較的容易に制御できるとともに光の出力に直接反映できることが紹介された。

Invited Lectures には20件の講演が選ばれた。領域内の研究者による発表では、本領域発足以来、見出された研究成果も複数紹介され、ソフトクリスタルに関する新たな共同研究が飛躍的に進捗している様子が伺われた。また、国外からの研究者による講演も相まって、高いレベルでの多様な課題について深い議論が展開された。領域班員の発表者は、M. Ozaki (Osaka U.), T. Tachikawa (Kobe U.), T. Suenobu (Osaka U.), T. Hirano (U. Electro-Communications), S. Sakaki (Kyoto U.), T. Miyatake (Ryukoku U.), K. Onda (Kyushu U.), A. Kobayashi (Hokkaido U.), K. Murata (U. Tokyo), T. Ogoshi (Kyoto U.), K. Kokado (Hokkaido U.), S. Hirata (U. Electro-Communications), N. Kobayashi, H. Ikeda (Osaka Pref. U.), T. Mutai (U. Tokyo), T. Mochida (Kobe U.), H. Iguchi (Tohoku U.), M. Iwamura (Toyama U.), S. Ito (Yokohama National U.) and M. Hasegawa (Aoyama Gakuin U.) であった。

Oral and Poster presentations では、ソフトクリスタルに関する多様なテーマの研究成果が報告され、活発な議論がなされるとともに、新たな研究の交流や共同研究の萌芽となる積極的な意見が多数提案された。発表者はもとより、座長を引き受けてくださった先生方のウィットに富んだ会議進行のおかげもあり、終始和やかで明るい雰囲気の中、活発なディスカッションが展開された。興奮冷めやらぬ中、石井和之氏による Closing remarks では、会期中にソフトクリスタルについて大いに議論がすすめられたことをまとめられ、

参加者へ感謝の意を表するとともに閉会となった。

本シンポジウムは直後に香港で開催された International Symposium on Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds 2019 (Chair: Prof. Kenneth Kam-Wing Lo, City University of Hong Kong) のプレシンポジウムとして位置付けられ、多くの出席者が両方の国際シンポジウムに続けて出席し、参加者が期間を通して互いに親交を深めつつ、ソフトクリスタルおよびそれらの光化学や光物理に関して深い議論を交わすことができた。

本国際シンポジウムでは、ソフトクリスタル研究の必要性についての国際的理解と未来に向けた新たな課題創成に関する活発な議論ができ、参加者の多くが、本領域の参画者が国際的な場でのイニチアチブ獲得に向けた軌跡を残せたと確信したことであろう。本領域の評価委員 北川 進先生、文部科学省学術調査官 岩倉いずみ先生には、お忙しい中駆けつけて下さり国際会議の場で多くの貴重なご助言を賜りました。開催にあたり、ご尽力、ご協力くださった皆様に、この場をお借りして心より感謝申し上げます。

(総括班・A03 計画班 長谷川美貴・青山学院大学)



## 結晶構造変化による結晶キラリティーの 制御に向けて

松本 有正

奈良女子大学大学院自然科学系・助教  
(A01 公募班 研究代表者)



結晶構造はその対称要素によって 230 の空間群に分類されていますが、そのなかで対称心や鏡映面、映進面という反転を伴う対称要素を持たない 65 の空間群に属する結晶は、その鏡像と重なり合わない構造となり、キラリティーを持ちます。この結晶のキラリティーが現れるためには、必ずしもその結晶を構成する分子自身にキラリティーがある必要はなく、二酸化ケイ素の結晶の右水晶や左水晶の例のように、アキラルな構成要素であってもキラルな結晶形を与えることが知られています<sup>[1]</sup>。このようなアキラル化合物がキラル結晶を与えるキラル結晶化現象は、自発的な対称性の破れの一つであり、自然界のホモキラリティーの起源として、また結晶にキラル光学的な特性を与えられることの応用面の可能性から大変興味深い現象です。

我々はアキラル化合物のキラル結晶化について、これまで様々な例を研究するなかで<sup>[2]</sup>アキラル構造とキラル構造の両多形を有し、かつその多形間で相転移するという非常に興味深い現象を見出しました。分子自身を持つキラリティーは結合により固定化されているため、外部刺激により変化させることは困難です。一方、このアキラル化合物が作る結晶キラリティーは、外部刺激により誘発される結晶相転移により、円二色性や旋光性といったキラル光学特性を可変にコントロールできる可能性があります。本新学術領域により結晶相転移挙動の理解を深め、結晶相転移によるキラリティーコントロールが可能な材料という新たな領域の開拓を目指します。

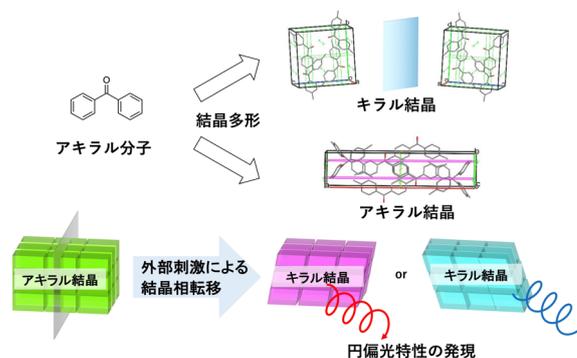


図 1 結晶相転移を利用したキラリティーの発現

[1] T. Matsuura, H. Koshima, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **6**, 7–24 (2005).

DOI: [10.1016/j.jphotochemrev.2005.02.002](https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2005.02.002)

[2] A. Matsumoto, S. Tsuchiya, Y. Hagiwara, K. Ishikawa, H. Koshima, T. Asahi, K. Soai, *Chem. Lett.* **45**(5), 526–528 (2016). DOI: [10.1246/cl.160114](https://doi.org/10.1246/cl.160114).

## 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

嘉部 量太

沖縄科学技術大学院大学・准教授

(A02 公募班 研究代表者)



有機蓄光システムは、既存の無機物で構成された蓄光材料とは異なり、希元素を必要とせず、溶媒への可溶性や透明性・柔軟性などの機能を付与可能な新しい蓄光材料です<sup>[1]</sup>。これまでに、添加蛍光材料による発光色制御や<sup>[2]</sup>、ポリマー材料を用いた透明フレキシブル有機蓄光の開発に成功しています<sup>[3,4]</sup>。この有機蓄光の発光メカニズムは、光誘起電荷分離過程・電荷蓄積過程・電荷再結合発光過程から構成されています。光誘起電荷分離過程は有機太陽電池として、電荷再結合発光過程は有機ELとして詳細な解析が進んでいますが、これら全ての過程が組み合わさった有機蓄光システムの解析は容易ではありません。

本課題では、現在のアモルファス性材料を用いた有機蓄光から、結晶性材料へと発展させ、電荷拡散・蓄積過程を詳細に解析するとともに、ソフトクリスタルの概念を利用し、電場や磁場といった外部因子による電荷挙動の制御に取り組んでいます。

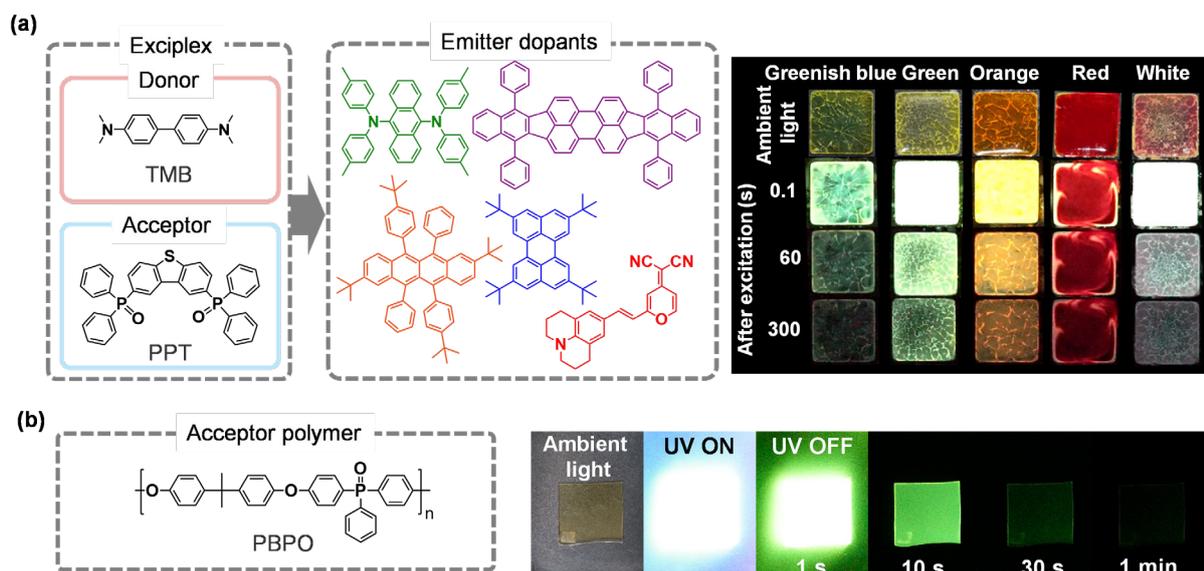


図 1. (a) 添加蛍光材料による発光色制御  
(b) ポリマー材料を用いた透明フレキシブル有機蓄光システム

[1] R. Kabe, C. Adachi, *Nature* **550** (7676), 384-387 (2017). DOI:10.1038/nature24010

[2] K. Jinnai, R. Kabe, C. Adachi, *Adv. Mater.* **30**, 1800365 (2018). DOI:10.1002/adma.201800365

[3] Z. Lin, R. Kabe, N. Nishimura, K. Jinnai, C. Adachi, *Adv. Mater.* **30**, 1803713 (2018). DOI:10.1002/adma.201803713

[4] K. Jinnai, N. Nishimura, R. Kabe, C. Adachi, *Chem. Lett.* **48** (3), 270-273 (2019). DOI:10.1246/cl.180949

## 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

石川 立太

福岡大学理学部・助教

(A03 公募班 研究代表者)



多重物性分子の機能性を外部刺激により高速かつ高効率に制御するためには、規則的な分子配列と周期構造を併せ持ち、さらに刺激に対し鋭敏に相転移や構造変換が可能な剛直性と柔軟性を兼ね備えた分子設計が求められます。本研究では、配位（共有）結合と静電的相互作用（非共有結合）を巧みに利用して、異方的剛直性と柔軟性を兼ね備えとともに、単なる複合物性をもつ分子の開発ではなく、複数の物性間が互いに強くカップルした交差相関型多重物性ソフトクリスタルを創製し、その外場応答制御を目指しています（図1（上））。

本研究で用いるビス（ピリジン）ピラゾラト架橋平面型二核錯体は、置換活性なアキシャル部位を有するため種々の軸（架橋）配位子を導入可能であり、構造次元性の制御のみならず、中心金属イオンの電子状態を調整できることから有用なソフトクリスタル磁性構築素子として機能します<sup>[1]</sup>。すでに、この磁性構築素子と架橋能を有する導電性分子であるテトラシアノ-p-キノジメタンを軸配位子としたソフトクリスタルを合成し、磁性と伝導性の交差相関について明らかにしています（図1（下））。中でも $\text{Fe}^{2+}$ を用いた系において、磁性と伝導性が同じ温度で同時にスイッチングすることを見出しました。さらに領域内の共同研究により、 $\text{Cu}^{2+}$ イオンを用いた系において、固体状態での酸化還元能と電池特性という新たな一面も発見できています。領域内の共同研究をさらに活発化し、外場応答性交差相関型多重物性分子の構築を通じてソフトクリスタルの学理創製に貢献していきます。

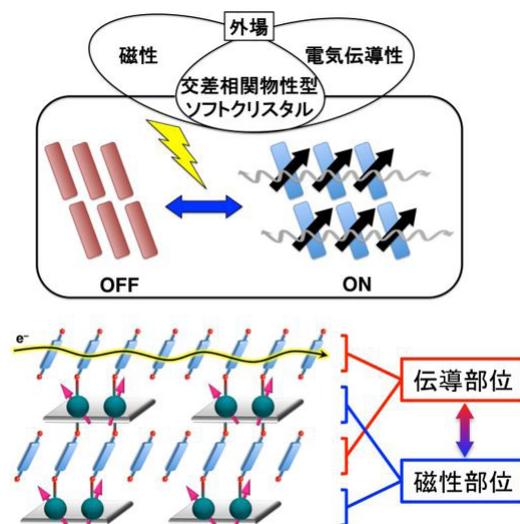


図1. 研究概略図（上）と分子の模式図（下）。

[1] R. Ishikawa et al., *CrystEngComm* **21**, 1886–1894, (2019) DOI: [10.1039/C9CE00036D](https://doi.org/10.1039/C9CE00036D); R. Ishikawa et al., *CrystEngComm* **21**, 2020, (2019) DOI: [10.1039/C9CE90048A](https://doi.org/10.1039/C9CE90048A)

---

新学術領域「ソフトクリスタル」ニュースレター

第8号 令和元年8月30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.