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





News Letter No.9

December, 2019

SCIENCE and Photofunctions of Flexible Response

Contents



SOFT CRYSTAL TODAY

分子性結晶の基底状態と励起状態の電子状態理論計算の試み	
(榊 茂好)	1
液体で創るソフトクリスタル(持田 智行)	3
固体電気化学反応を利用したソフトクリスタルの機能開拓	
(吉川 浩史)	5
TOPICS	7
AWARDS	15
REPORT	
令和元年度ソフトクリスタル領域会議 ①	16
第5回日本 - 台湾 - シンガポール - 香港合同錯体化学会議	19
令和元年度ソフトクリスタル領域会議 ②	21
FRONTIER	
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)	24
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 (伊藤 傑)	25
有機ハライド鉛ペロブスカイトの柔軟な結晶構造と光物性	
(大下 占口)	26



分子性結晶の基底状態と励起状態の 電子状態理論計算の試み

榊 茂好

京都大学福井謙一記念研究センター・リサーチフェロー (A01 公募班 研究代表者)



【基底状態での分子性結晶の電子状態計算】

1990年代に DFT の利用が急激に広まり、孤立分子については理論計算が容易になりました。 しかし、化学の研究対象は大きく広がり、多孔性高分子錯体 (Porous Coordination Polymers: PCPs、あるいは Metal Organic Frameworks: MOFs) や分子性結晶のような無限系が重要な研究対 象となっています。このような結晶に対する電子状態計算も周期境界条件を用いることで可能で す。VASP はその代表的なプログラムです。ほとんどの場合、GGA 型汎関数による DFT 法を使用 しますが、GGA型汎関数は HOMO-LUMO エネルギー差や活性化エネルギーの過小評価などの傾 向があります。また、DFT 法は分散力(ロンドン力)を正しく計算できません。現在、Grimme が 提案した原子毎の Dispersion 補正が行われていますが、完全ではありません。私たちは分散力に

よる安定化を MP2 や CCSD(T) 計算で補正することが望まし いと考えています。そこで、PCPs への気体分子の吸着を DFT 法と MP2, CCSD(T) 法を組み合わせて理論研究しました。図 1 は北川 進先生の研究室で合成された Fe 系 PCPs へ二酸化炭 素 (CO₂) を吸蔵した場合の最適構造で、周期境界条件 DFT 法 で求めました。吸着エンタルピーは DFT 法の計算値を MP2 および CCSD(T) 法で補正して、- 5.67 ~ - 6.46 kcal・mol⁻¹ との計算結果を得ましたが、実験値(-5.71~-6.45 kcal・ mol⁻¹)とよく一致しています¹⁾。このような周期的 DFT 法と MP2. CCSD(T) 補正を組み合わせる方法はソフトクリスタル の基底状態の理論計算に対しても有効です。

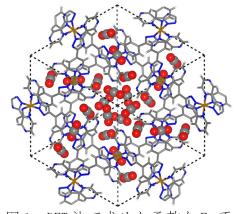


図1. DFT 法で求めた柔軟なFe系 PCP への CO₂ の吸蔵構造;中心部は 空孔が大きく CO。はクラスターを形 成する

【励起状態での分子性結晶の電子状態計算】

しかし、周期境界条件 DFT 法は、分子結晶での励起状態の計算にはあまり適していません。発 光スペクトルを計算するには一重項でも三重項でも励起状態の構造を求めて、基底状態と励起状 態のエネルギー差を計算する必要があります。ですから、励起状態の構造を最適化する必要があ りますが、励起状態の存在確率は非常に小さいので、励起状態の分子を基底状態の分子が取り囲 んだ結晶の構造最適化が必要です。そのため、ユニットセルのサイズが大きくなり、周期境界条 件 DFT 法の計算が困難になります。そこで、私たちは周期境界条件QM/MM法を開発してきま した²⁾。この方法では、ターゲットとなる分子もしくは分子集団を Quantum Mechanics (QM) で 計算し、それ以外の分子は古典力場による Molecular Mechanics (MM) で計算します。生体系の電 子状態計算でもQM/MM法は使われていますが、結晶の場合、MM領域に周期境界条件を適用



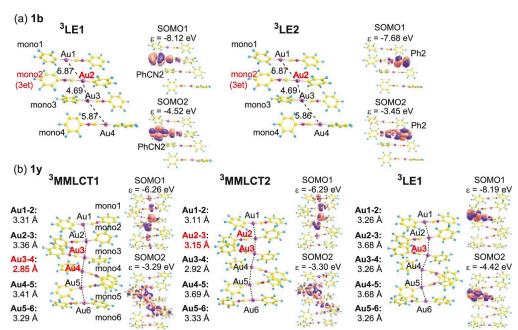


図2. Au(I) 錯体の結晶相 1b, 1y での励起状態構造

で求めるか、励起状態の構造の三重項のエネルギーとその構造の一重項のエネルギー差を計算します。図 2 は、伊藤 肇先生の研究室で研究された Au(I) 錯体の結晶相での励起状態の最適化構造です。 1b 結晶相では励起状態は配位子の π - π * 励起ですが、1y 相では Au 間の d_{σ} - d_{σ} 反結合性軌道から配位子の π * 軌道への MMLCT 励起であることが示され、発光スペクトルも実験値と 0.2 eV 以内で一致しました 3 。この Q M / M M 法は、結晶中の化学反応の遷移状態を求めることも可能です 4 。ソフトクリスタルの励起状態の化学の理論的解明に有力な方法と考えています。

- 1) J. Zheng, S. Kusaka, R. Matsuda, S. Kitagawa, S. Sakaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **140** (42), 13958–13969 (2018). DOI: 10.1021/jacs.8b09358
- 2) S. Aono, S. Sakaki, Chem. Phys. Lett., 544 (1), 77-82 (2012). DOI: 10.1016/j.cplett.2012.06.045
- 3) S. Aono, T. Seki, H. Ito, S. Sakaki, J. Phys. Chem. C, 123 (8), 4773-4794 (2019). DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b10602
- 4) S. Aono and S. Sakaki, J. Phys. Chem. C, 122 (36), 20701–20716 (2018). DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b04774



|液体で創るソフトクリスタル

持田 智行

神戸大学大学院理学研究科 • 教授 (A02 公募班 研究代表者)



私たちは現在、「非常識な液体を創る」という目的を掲げて、金属錯体でイオン液体をつくる研 究を行っています(図1)。しかし、元々は有機結晶の物性研究を行っていました。ちょうど学生 の時分に分子結晶の科研費重点領域が開始し、「結晶内で分子が動き、反応する」という研究に大 変感銘を受けました。これらの流れを本領域のコンセプトに垣間見れることを感慨深く感じます。 私自身はその後、固体磁気共鳴の研究に参画した後、分光学的な興味から、金属錯体の研究を開 始しました。

その後、神戸大着任を機に、それまでの固体研究から離れ、液体研究を始めることにしました。 通常は固体である金属錯体を、液化できたら面白いと考えました。しかし、実際どうやって金属 錯体を液化するかは大問題です。そこでイオン液体に着目しました。イオン液体は低融点のイオ ン結晶なので、その分子設計が、そのまま金属錯体の低融点化に使えると考えました [1]。

研究の第一段階は、金属錯体のイオン液体化の条件を見つけることでした。苦労しましたが、 最初にフェロセン錯体の液体化に成功すると、あとは同じ方法で、いろいろな錯体が液化しまし た^[2]。第二段階は「機能性液体の創出」です。スピンクロスオーバー液体^[3]、サーモクロミック 液体 [4]、ベイポクロミック液体 [5] (蒸気で色が変わる液体) など、新しい液体のコンセプトを、 この5-6年で次々に実現しました。ちなみに結晶のベイポクロミズムは加藤領域代表が開拓さ れた現象で、多くの関連研究が展開していますが、液体のベイポクロミズムは類例が皆無なため、 なかなか引用もされません。

今は第三段階として、「液体で構造を創る・空間機能を創る」という研究を始めています。唐突 に思えるかもしれませんが、液体を固めて直接固体にする、というのが私達の発想です。図2に

例を示しました^[6,7]。これらの液体に紫外光を当てると光反応を 起こし、そのままアモルファス配位高分子に転換します。これは、 サンドイッチ型 Ru 錯体が光解離を起こす性質から考案したもの です。配位高分子は、ほぼ例外なく溶液反応で合成されますが、 私達の手法は、液体に光をあてて配位高分子をその場生成する画 期的な合成法です。

図2のスキーム(a)で生成した固体は、熱で再び液体に戻ります。 そのため光硬化性樹脂等とは異なり、繰り返し利用できます。いっ ぽう、スキーム (b) で生成した固体は、ランダムに架橋された多 孔質構造を持つため、ガス吸脱着能を示します。ナノ粒子の生成 を目的として、この反応を有機溶媒中で行ってみました。すると

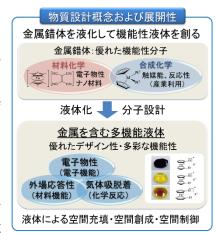


図1. 金属錯体のイオン液体化 のコンセプト



全く予想外に、サイコロ型の4核錯体や一次元配位高 分子など、面白い構造体の微結晶ができることがわか りました(筑波大・西堀先生との共同研究)。

このように、本課題を通じてイオン液体で固体をつくる研究が進みつつあり、共同研究によって、上述の粉末構造解析や、結合状態の解析、ゲルへの展開、物性の開拓なども進みつつあります。一方、うまく液化しなかった金属錯体もありますが、その一部は柔粘性イオン結晶 [8] や低融点配位高分子 [9] になり、これらもソフトクリスタルの良い検討対象であることがわかってきました。

以上、私たちの物質開発を概観させて頂きましたが、 本領域での研究を機に、一周巡って固体の研究に戻っ てきた感があります。領域を通じ、いろいろな先生 方に共同研究やディスカッションの機会をいただき、 日々感謝です。

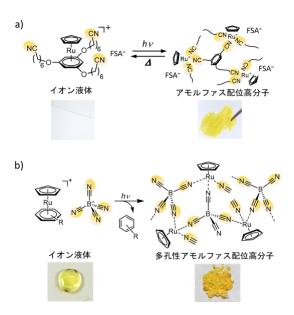


図2. (a) 光と熱でアモルファス配位高分子に可逆転換するイオン液体。(b) 光で多孔性配位高分子を与えるイオン液体。

- [1] 持田智行, 日本結晶学会誌, 58, 2-6 (2016). DOI:10.5940/jcrsj.58.2
- [2] T. Inagaki, T. Mochida, M. Takahashi, C. Kanadani, T. Saito, D. Kuwahara, Chem. Eur. J., 18, 6795–6804 (2012). DOI:10.1002/chem.201200151
- [3] M. Okuhata, Y. Funasako, K. Takahashi, T. Mochida, *Chem. Commun.*, **49**, 7662–7664 (2013). DOI: 10.1039/C3CC44199G
- [4] T. Tominaga, T. Mochida, Chem. Eur. J., 24, 6239–6247 (2018). DOI: 10.1002/chem.201800333
- [5] Y. Funasako, T. Mochida, K. Takahashi, T. Sakurai, H. Ohta, Chem. Eur. J., 18, 11929–11936 (2012). DOI: 10.1002/ chem.201201778
- [6] Y. Funasako, S. Mori, T. Mochida, Chem. Commun., 52, 6277–6279 (2016). DOI: 10.1039/C6CC02807A
- [7] T. Ueda, T. Tominaga, T. Mochida, K. Takahashi, S. Kimura, *Chem. Eur. J.*, 24, 9490–9493 (2018). DOI: 10.1002/ chem.201801365
- [8] H. Kimata, T. Mochida, Cryst. Growth Des., 18, 7562–7569 (2018). DOI: 10.1021/acs.cgd.8b01390
- [9] H. Kimata, T. Mochida, Chem. Eur. J., 25, 10111–10117 (2019). DOI: 10.1002/chem.201900979



固体電気化学反応を利用した ソフトクリスタルの機能開拓

吉川浩史

関西学院大学理工学部·准教授 (A03 公募班 研究代表者)



環境問題やエネルギー問題の解決を目指して、高性能な蓄電機能を有する物質の開拓は、今な お重要な研究課題の1つとなっています。現在、汎用的な二次電池であるリチウムイオン電池の 正極には遷移金属酸化物やリン酸塩が用いられていますが、より大きな蓄電容量や環境負荷の低 減、コスト削減、資源の確保といった観点から、有機系正極活物質に代表されるように、分子の 酸化還元反応を基盤とした正極材料の開発に注目が集まっています 1-3)。このような電池の動作を 司る固体電気化学反応は、一般的に、電極材料への電子の授受だけではなく、電極界面および電 極内へのイオンの拡散・集積から成り立っています。したがって、イオンの出し入れや可逆な構 造変化が可能なソフトクリスタルは良い蓄電機能を示す材料となることが期待されます。また、 固体電気化学反応は、ソフトクリスタルへのイオン及び電子の出し入れにより、その電子状態や スピン状態を変化させることができ、新奇な光学特性、磁性、伝導性を開拓するうえで非常に有

用な手段ともいえます。本稿では、我々が最近見出した固 体電気化学反応を用いたソフトクリスタルの特異な蓄電機 能や、その作用機序について解説します。

まず、MOF を用いたジスルフィド結合の安定化に基づい た蓄電機能について紹介します。リチウム硫黄電池は高容 量次世代二次電池の正極活物質として大変注目を集めてい ますが、その基本骨格である S-S 結合は、放電過程で2電 子の還元反応による結合の開裂を伴うことから、充電過程 で S-S 結合が元に戻らず、サイクル特性が低いという問題点 がありました。そこで我々は、ジスルフィド化合物を MOF に組み込むことで、S-S 結合の生成と開裂が金属イオンの酸 化還元と並行して起こるようになり、高容量化が期待でき ると考えました。また、充放電時における硫黄間の距離変 化の抑制による可逆な S-S 結合の再生に基づくサイクル特 性の改善を試みました。ここでは、S-S 結合を有する配位子 である 4,4'- ジピリジルジスルフィド (4dpds) と Cu イオン からなる二次元構造の MOF: [Cu(oxalate)(4dpds)] (DS-Cu-MOF. 図 1(a)) を合成し、これを正極活物質とする DS-Cu-MOF 電池の充放電特性を測定しました。その結果、Cu イ

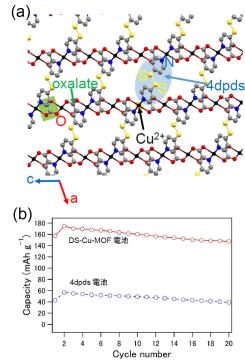


図 1. (a) DS-Cu-MOF の構造、 (b) DS 電池のサイクル特性比較



オンと 4dpds それぞれの酸化還元反応に由来する電池容量が得られました。また、20 サイクルま での DS-Cu-MOF 電池と 4dpds 配位子のみを正極とする電池のサイクル特性を比較したところ(図 1(b))、それぞれの容量保持率は84%、62%となり、サイクル特性が改善されました。SK-edge XAFS 測定より、DS-Cu-MOF 電池では、充放電時に可逆な S-S 結合の開裂と再生を伴うことが明 らかとなり、それがサイクル特性改善の要因であると考えられます。このように、MOF のような ソフトクリスタル内で S-S 結合が電気化学的制御により動的共有結合性を示すということを初めて 明らかにするとともに、高容量化と安定なサイクル特性の両方を実現することができました4。

次に、多孔性電荷移動錯体の創製と正極材料への ♪ b 応用について紹介します。近年、共有結合性有機構 a 造体を始めとする多孔性の有機正極材料に注目が集 まっています。これらは有機分子が集積したソフト クリスタルであり、我々は、そのような多孔性の有 機分子集積体の創製を目的として、ドナー分子であ る 1,4,5,8,9,11-Hexaazatriphenylenehexacarbonitrile (HAT-CN) $\geq 2,3,6,7,10,11$ -Hexahydroxytriphenylene (HHTP) からなる電荷移動 (CT) 錯体を作製しました。 この CT 錯体は図 2 のように、HAT-CN と HHTP が交 互に積層するカラム構造を取っており、1次元チャネ ルを有することが分かりました。これを正極活物質と

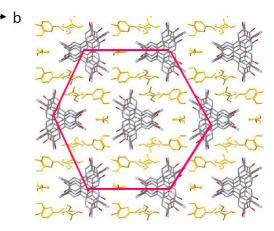


図 2. HAT-CN と HHTP からなる CT 錯 体の結晶構造

するリチウム電池の評価を行ったところ、両分子の酸化還元に由来する容量が確認されるととも に、その空孔に由来した速い Li イオン拡散が見られました。このことは、今後、多孔性有機分子 集積体ソフトクリスタルが電極材料のキーワードの一つになることを示唆しています。

上記のような現象や機能は、分子が集積したソフトクリスタル(柔軟な結晶)に特異なものと 考えています。なお、蓄電機能以外にも電気化学反応が誘起する新奇固体物性研究についても並 行して研究を進めています。

- 1) H. Wang, S. Hamanaka, Y. Nishimoto, S. Irle, T. Yokoyama, H. Yoshikawa, K. Awaga, J. Am. Chem. Soc., 134 (10), 4918-4924 (2012). DOI: 10.1021/ja2117206
- 2) Z. Zhang, H. Yoshikawa, K. Awaga, J. Am. Chem. Soc., 136 (46), 16112-16115 (2014). DOI: 10.1021/ja508197w
- 3) Z. Zhang, H. Yoshikawa, K. Awaga, Chem. Mater., 28 (5), 1298-1303 (2016). DOI: 10.1021/acs.chemmater.5b04075
- 4) T. Shimizu, H. Wang, N. Tanifuji, D. Matsumura, M. Yoshimura, K. Nakanishi, T. Ohta, H. Yoshikawa, Chem. Lett., **47** (5), 678-681 (2018). DOI: 10.1246/cl.180121



A03 班 長谷川 美貴教授の論文が New Journal of Chemistry に掲載、表紙に採用され、研究成果がプレスリリースされました

Europium amphiphilic naphthalene based complex for the enhancement of linearly polarized luminescence in Langmuir-Blodgett films

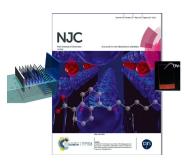
K. Yoshihara, M. Yamanaka, S. Kanno, S. Mizushima, J. Tsuchiyagaito, K. Kondo, T. Kondo, D. Iwasawa, H. Komiya, A. Saso, S. Kawaguchi, K. Goto, S. Ogata, H. Takahashi, A. Ishii and M. Hasegawa

New Journal of Chemistry, 2019, 43, 6472-6479 DOI: 10.1039/c8nj03976c

ラングミュア―ブロジェット膜形成により直線偏光発光を増強 させる両親媒性ナフトエ酸ユウロピウム錯体

A03 班長谷川美貴グループ(青山学院大学)と山中正道グループ(静岡大学)は、ナフトエ酸に長鎖アルキル基を導入し、水面で柔らかい 2 次元結晶を作成し、希土類とともに累積すると 5 分子層でも強発光を示し、かつ直線偏光発光を促す系を新たに構築した。この系は、希土類イオンの単層膜が 50 Åの間隔で両親媒性有機配位子で積み重ねた構造で、ナフトエ酸の π 電子系は基板に対して 30°程度傾いている。直線偏光発光性は、水面での 2 次元結晶を作製する先に与える表面圧に依存し、膜の層構造の精度に影響することを示すことができた。なお、本論文は New Journal of Chemistry に掲載され表紙に選ばれた。青山学院大学、静岡大学、桐蔭横浜大学、SPring-8、九州大学、システムインスツルメンツと共同でプレスリリースを行い 13 社から新聞報道等で取り上げられた。

【報道】2019.2.8 読売新聞オンライン、静岡新聞(朝刊)、河北新報、AFP 通信、その他







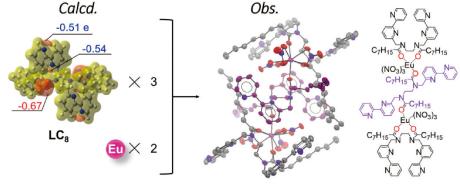
A03 班 長谷川 美貴教授の論文が Chemistry Letters に掲載されました

Strong Luminescent Europium Complexes Induced by the Unprecedented Anti-chelate Effect of Acyl Groups on a N6-Hexadentated Ligand

S. Ogata, H. Komiya, N. Goto, R. Tanabe, K. Sugimoto, S. Kawaguchi, K. Goto, M. Hatanaka, A. Ishii and M. Hasegawa *Chemistry Letters*, **2019**, 48(6), 593-596 DOI: 10.1246/cl.190140

N6 の六座配位子を有するユウロピウム錯体のアシル基導入によるアンチキレート効果が発光を 強める

A03 長谷川美貴グループ(青山学院大学)は、これまで一連の希土類イオンに対し、2個のビピリジンをエチレンジアミンで架橋した配位子がキレート効果により窒素原子で六座配位する系を見出している。今回、そのエチレンジアミン窒素にアシル基を2個導入すると、窒素配位からアシル基酸素での2座



配位に分子構造が変化することを見出した。単結晶構造解析により、ユウロピウムイオンと配位子は 2:3 の割合でユニットを形成しており、DFT 計算からこの系では配位原子の電荷密度がキレート関係性よりも優先することも分かった。また、放射光粉末 XRD 測定から、アルキル基の炭素数が比較的短いと、多型を形成すること、またその多型形成が発光種に関わることを証明した。



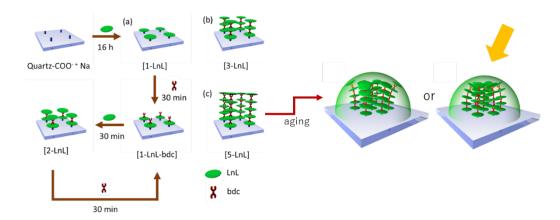
A03 班 長谷川 美貴教授の論文が ACS Omega にアクセプトされました

Lanthanide-oligomeric Brush-Films: From Luminescence Properties to Structure Resolution

N. Marets, S. Kanno, S. Ogata, A. Ishii, S. Kawaguchi and M. Hasegawa *ACS Omega* **2019**, 4, 13, 15512-15520 DOI: 10.1021/acsomega.9b01775

ランタニド―オリゴマーブラシ型薄膜:発光特性からその構造解析

A03 長谷川美貴グループ(青山学院大学)は、希土類錯体を基板上に 1 次元の鎖のように連結した系を構築し、その柔軟な連結した鎖が慎重とともに求心的な会合することを証明した。そのため、希土類錯体とそれをつなぐ接続分子の数は第 4 から 5 世代程度までしか累積しない。これらの発光は階層の程度で変化する系であることも見出した。更に、第 5 世代の階層にテルビウムとユウロピウムの錯体を混在させると、前者から後者へ金属間エネルギー移動を生じる。



A03 班 石井 和之教授の論文が Nature Communications に掲載され、研究成果がプレスリリースされました

Molecular Ground-State Dissociation in the Condensed Phase Employing Plasmonic Field Enhancement of Chirped Mid-Infrared Pulses

I. Morichika, K. Murata, A. Sakurai, K. Ishii and S. Ashihara

Nature Communications, 2019, 10, Article number: 3893 DOI: 10.1038/s41467-019-11902-6

プレスリリース:<u>東京大学生産技術研究所</u> 日本経済新聞(電子版)₂019.8.29



A03 班 グン 剣萍教授の論文が Journal of Materials Chemistry B に掲載され、 表紙に採用されました

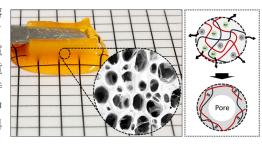
Polyelectrolyte Complexation via Viscoelastic Phase Separation Results in Tough and Self-Recovering Porous Hydrogel

K. Murakawa, D. R. King, T. L. Sun, H. Guo, T. Kurokawa and J. P. Gong *Journal of Materials Chemistry B*, **2019**, 7(35), 5296-5305 DOI: 10.1039/C9TB01376H 表紙 DOI: 10.1039/C9TB90122A

粘弾性相分離に誘起された静電複合体からなる、強靭性・自己回復性を有するポーラスハイドロゲル

対電荷を有する高分子電解質からなる静電複合体は、希釈溶液ではコアセルベートを、濃縮溶液では薄膜を形成する。 対電荷を有する高分子溶液の接触界面では、強力な静電複合体が瞬時に形成・不溶化するため、マクロに均一でバル クな静電複合体材料の創製は困難であった。本研究では、脱塩に誘起される粘弾性相分離によって、静電複合体から なるバルクなハイドロゲルを簡便に創製することに成功した。まず、高イオン強度の水溶液によって対電荷を有する 高分子電解質間の静電相互作用を遮蔽することで、均一で濃縮された高分子電解質溶液を調製する。その後、節溶液

から対イオンおよび副イオンのみを半透膜を介して脱塩することで溶液に粘弾性相分離が誘起させ、ポーラス構造を有する静電複合体ハイドロゲルを得た。本材料のポーラス構造や機械物性は、調製溶液の電荷比によって制御可能である。また、電荷平衡時には、可逆性の静電相互作用に起因する高靭性や自己回復性を示す。加えて、本材料の特異的な圧縮挙動は、高分子電解質間の静電相互作用とポーラス構造中の自由水に由来する。ポーラス構造を有しながらも強靭である本材料は細胞足場材料などへの応用が期待される。

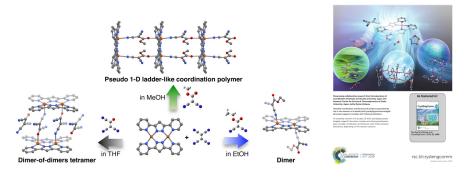


A03 班 石川立太助教の論文が CrystEngCommn に掲載され、Back Cover に 採択されました

Versatile Coordination Architectures of Products Generated by the in situ Reaction of a Doubly Bis(2-pyridyl)pyrazolate Bridged Dinuclear Copper(II) Complex with Tetracyanoethylene

R. Ishikawa, S. Ueno, Y. Hamatake, Y. Horii, Y. Miyazaki, M. Nakano, T. Noda, M. Uematsu and Satoshi Kawata *CrystEngCommn*, **2019**, 21,1886–1894 DOI: 10.1039/c9ce00036d

ビスピリジンピラゾラト架橋 CuII 二核錯体とテトラシアノエチレン (TCNE) を種々の溶媒で反応させたところ、用いた溶媒に依存して TCNE が高効率且つ高選択的に分解することを見出しました。更に in situ で発生した TCNE 分解物はビスピリジンピラゾラト架橋 CuII 二核錯体の架橋配位子として作用し、興味深い分子集合体結晶を与えることが示されました。本研究における in situ 架橋配位子合成法を応用すれば、これまでにない興味深い機能性を有する分子集合体結晶を構築できることが期待されます。



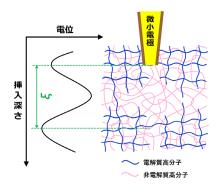


A03 班 グン 剣萍教授の論文が Macromolecules に掲載されました

Internal Damage Evolution in Double-Network Hydrogels Studied by Microelectrode Technique H. Guo, W. Hong, T. Kurokawa, T. Matsuda, Z. L. Wu, T. Nakajima, M. Takahata, T. Sun, P. Rao and J. P. Gong Macromolecules, 2019, 52, 18, 7114-7122 DOI: 10.1021/acs.macromol.9b01308

微小電極法を用いたダブルネットワークゲルの内部破壊進展の観察

ダブルネットワーク(DN)ゲルは、90%程度が水でできているにも関わらず極めて高強度・高靭なハイドロゲルです。 この強靭化の起源は、ゲル内部での高分子ネットワークの破壊であることが広く知られていますが、ミクロ構造がど のように壊れていくかはほとんど未知のままでした。本研究では、数 100 nm 径の極細探針を用いた「微小電極法(M ET)」により、変形後のDNゲルの内部構造を評価しました。その結果、DNゲルの内部破壊は異方的であること、 また内部破壊によって約2μ m間隔の周期構造が形成されていることを明らかとしました。微小電極法というハイド ロゲル内部のミクロ構造を実空間で観察できる優れた手法を活用することで実現された成果と言えます。



A03 班 羽田真毅准教授が A03-01 班 恩田健教授、宮田潔志助教、A02-03 班 一柳光平博士、 足立伸一教授、野澤俊介准教授、深谷亮特任助教らと共同研究した結果である論文が米国 化学会の ACS Nano 誌に掲載され、研究成果がプレスリリースされました

Selective Reduction Mechanism of Graphene Oxide Driven by the Photon Mode versus the Thermal Mode

Masaki Hada*, Kiyoshi Miyata, Satoshi Ohmura, Yusuke Arashida, Kohei Ichiyanagi, Ikufumi Katayama, Takayuki Suzuki, Wang Chen, Shota Mizote, Takayoshi Sawa, Takayoshi Yokoya, Toshio Seki, Jiro Matsuo, Tokuharu Tokunaga, Chihiro Itoh, Kenji Tsuruta, Ryo Fukaya, Shunsuke Nozawa, Shin-ichi Adachi, Jun Takeda, Ken Onda*, Shin-ya Koshihara, Yasuhiko Hayashi, Yuta Nishina*

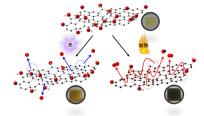
ACS Nano 2019, 13, 10103-10112. DOI: 10.1021/acsnano.9b03060

光が創る新しい炭素材料一酸化グラフェンの光による酸素除去メカニズムを解明一 研究成果のポイント

- ・酸化グラフェンに光を照射すると酸素が除去されるメカニズムを世界で初めて明らかにしました。
- ・光照射による物質の変化を1兆分の1秒の時間で追跡できる複数の計測手法(超高速過渡透過率測定、超高速時 間分解赤外振動分光法、超高速時間分解電子線回折法)と理論計算(時間依存密度汎関数法)を駆使し、メカニズ ムの解明につなげました。

センサーや蓄電池などのデバイス応用からドラッグデリバリーなどのバイオ応用 まで、幅広く役立つ、新しい機能を持った炭素二次元シートの合成につながりま す。

プレスリリース 岡山大学 2019.8.27、Chemistry Views News 2019.9.9、化学工業日報朝刊 2 面 2019.9.6、OPTRONICS ONLINE 2019.8.30、日本の研究.com 2019.8.28





A03 班の羽田 真毅准教授の論文が Nature Communications 誌に掲載、 Editor's highlight に選出され、プレスリリースされました

Ultrafast isomerization-induced cooperative motions to higher molecular orientation in smectic liquid-crystalline azobenzene molecules

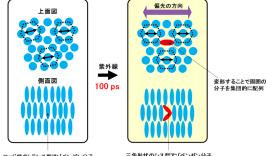
Masaki Hada*, Daisuke Yamaguchi, Tadahiko Ishikawa, Takayoshi Sawa, Ken Ishikawa, Shin-ya Koshihara, Yasuhiko Hayashi, Takashi Kato

Nature Communications, 2019, 10, 4159 DOI: 10.1038/s41467-019-12116-6

光照射された液晶分子が瞬時に集団的運動をする現象を初観測〜光で分子の運動を操ることに道 を開く~

研究成果のポイント

- ・液晶中の分子が従来の想定よりも1万倍以上高速で集団運 動することを初めて観測しました。
- ・1 兆分の 1 秒の時間で原子・分子の構造を直接見ることが できる計測技術を活用して実現しました。
- ・ 光を用いた分子機能集合体(分子ロボットや人工組織など) への応用に役立ちます。



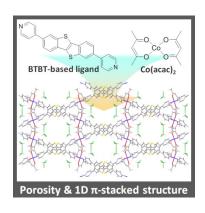
<u>筑波大学プレスリリース_2019.9.13、Optronics 2019.9.18、New Optical Technique to Observe High-Speed Chemical</u> Reactions Azooptics 2019.9.17、財経新聞(オンライン)2019.9.16、Researchers use light to control high-speed chemical reactions in a new way Scitech daily 2019.9.13, Phys.org 2019.9.13

A01 班 井口 弘章助教の論文が Chemistry Letters に掲載されました

Formation of Pores and π -Stacked Columns in Benzothienobenzothiophene-Based Linear Coordination Polymers

S. Koyama, H. Iguchi, S. Takaishi, G. Cosquer, S. Kumagai, J. Takeya, T. Okamoto and M. Yamashita Chemistry Letters, 2019, 48, 8, 756-759 DOI: 10.1246/cl.190276

高易動度 p 型有機半導体として知られるベンゾチエノベンゾチオフェン骨格にピリジル基を導入した配位子 (BTBT-3py, BTBT-4py) を合成し、それぞれ Ni(acac)。、Co(acac)。錯体と組み合わせることで一次元配位高分子を得まし た。このうち [Ni(acac)₂(BTBT-3py)]•2DMA では配位高分子間に S•••S 接触をもつ層状構造が形成されるのに対し、 [Co(acac)₂(BTBT-4py)]•2.8CHCl₃では BTBT コアが互いに πスタックしたカラム構造と一次元細孔が共存した多孔性骨 格が形成されました。これは、多孔性有機半導体ともみなせる新しい物質であり、今後の展開が期待されます。





A03 班 小林 範久教授の論文が Chemical Communication に掲載され Back cover に採択されました

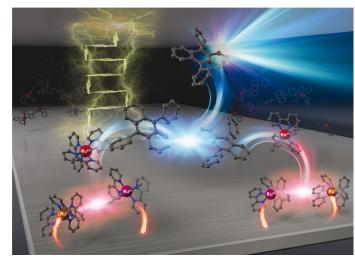
Electrochemically triggered upconverted luminescence for light-emitting devices

Haruki Minami, Takuya Ichikawa, Kazuki Nakamura, and Norihisa Kobayashi

Chemical Communication, 2019, 55, 84, 12611-12614 DOI: 10.1039/C9CC05845A

電気化学的な酸化還元に誘起される発光現象である「電気化学発光」は,溶液,ゲル,フィルムなど多様な媒体に適

応でき、電極種や形状の自由度も高いことから、有 機ELとは異なった観点からの発光素子へ向けた研 究が進められています。著者らはこれまでに、交流 電界を印加する手法にて電気化学発光の高強度化と 高機能化について報告を行ってきました。本発表で は、電気化学的に生成した Ru(bpy)₃²⁺の励起状態 からジフェニルアントラセンへの三重項ー三重項励 起エネルギー移動と、引き続く三重項―三重項消滅 型のアップコンバージョンにより、ジフェニルアン トラセンの一重項励起状態からの青色発光を観測し ました。電気化学反応をトリガーとしたこのような アップコンバージョン発光の観測は初めてであり, 低電圧での短波長発光の実現や、化学物質センシン グ用途などへの応用が期待されます。



Back Cover

A03 班 石井 和之教授の論文が Angewandte Chemie International Edition に 掲載され、研究成果が報道されました

Chiral Supramolecular Nanoarchitectures from Macroscopic Mechanical Rotations: Effects on Enantioselective Aggregation Behavior of Phthalocyanines

M. Kuroha, S. Nambu, S. Hattori, Y. Kitagawa, K. Niimura, Y. Mizuno, F. Hamba and K. Ishii Angewandte Chemie International Edition, 未定 DOI: 10.1002/anie.201911366

【掲載】

日本経済新聞 2019/11/5 NewsPicks 2019/11/5 日本の研究.com 2019/11/5 Technology Networks 2019/11/4 Sky Nightly 2019/11/3 The Medical News 2019/11/2 Phys.org 2019/11/1 7th Space Family Portal 2019/11/1 Science Daily 2019/11/1



A01 班 加藤 昌子教授の論文が Scientific Report に掲載されました

Fast and Stable Vapochromic Response Induced Through Nanocrystal Formation of a Luminescent Platinum(II) Complex on Periodic Mesoporous Organosilica

Hiroki Matsukawa, Masaki Yoshida, Takahiro Tsunenari, Shunsuke Nozawa, Ayana Sato-Tomita, Yoshifumi Maegawa, Shinji Inagaki, Atsushi Kobayashi and Masako Kato

Scientific Report, 2019, 9, 15151 DOI: 10.1038/s41598-019-51615-w

発光性白金 (II) 錯体担持メソポーラス有機シリカが蒸気曝露から 1 分以内に色変化する迅速ベイポクロミズムを示しました。

Fast and Stable Vapochromism of Pt(II)/PMO Hybrid



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

Sequential Halochromic/mechanochromic Luminescence of Pyridyl-substituted Solid-state Emissive Dyes: Thermally Controlled Stepwise Recovery of the Original Emission Color

S. Ito, C. Nishimoto and S. Nagai

CrystEngComm, 2019, 21(38), 5685–5854 DOI: 10.1039/C9CE01037H

ピリジル置換固体発光性色素の逐次的ハロクロミック / メカノクロミック発光:熱的に制御された元の発光色の段階的回復

複数の刺激に応答するソフトクリスタルに関する研究は近年盛んに行われていますが、二種類の刺激に段階的かつ可逆的に合っています。今回、ピリジル基を有するソフトクリスタルを用いて、酸とというでは、ピリジルを用いて、酸と機械的刺激に段階的に応答するハロクリスタルを開いて検討を行いました。

複数の刺激に応答するソフトク Sequential Halochromic/Mechanochromic Luminescence





た。その結果、発光色は酸と機械的刺激によって段階的に長波長化し、加熱すると段階的に元の発光色に戻りました。 すなわち、ハロクロミック発光とメカノクロミック発光を直列化することで、加熱温度に応じた二段階の発光色変化 を実現しました。



A02 班 伊藤 傑 准教授の論文が Chemistry Letters に掲載されました

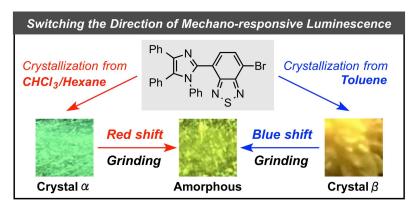
Switching the Direction of Mechano-responsive Emission Color Change of Triphenylimidazolylbe nzothiadiazole

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

Chemistry Letters, 2019, 48(12), 1492–1495 DOI: 10.1246/cl.190680

トリフェニルイミダゾリルベンゾチアジアゾールのメカノ応答型発光色変化の方向制御

機械的刺激に応答して発光色が変化するソフトクリスタルに関する研究は盛んに行われていますが、機械的刺激を加えた際の発光極大波長のシフト方向を制御することは未だに困難です。本研究では、新たな固体発光性色素として創製したトリフェニルイミダゾリルベンゾチアジアゾール誘導体では、結晶化に用いる溶媒を変更するのみで、機械的刺激付与時に長波長シフトするソフトクリスタルと短波長シフトするソフトクリスタルを作り分けられることを見出しました。

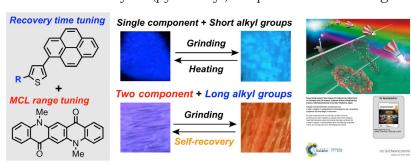


A02 班 伊藤 傑 准教授の論文が Chemical Communications に掲載、Back Cover に採択され、国際プレスリリースを行いました

Tunable Mechanochromic Luminescence of 2-Alkyl-4-(pyren-1-yl)thiophenes: Controlling the

Self-recovering Properties and the Range of Chromism

M. Ikeya, G. Katada and S. Ito *Chemical Communications*, **2019**,
55(82), 12296–12299 DOI: 10.1039/
C9CC06406K



2- アルキル -4-(ピレン -1- イル)

チオフェンの調節可能なメカノクロミック発光:自己回復性とクロミズムの範囲の制御

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は、ソフトクリスタルが示す代表的な刺激応答挙動の一つですが、メカノクロミック発光特性を論理的な設計指針に基づいて制御することは困難でした。本研究では、2-アルキル-4-(ピレン-1-イル)チオフェンに対し、(1)長鎖アルキル基の導入、(2)N,N'-ジメチルキナクリドンとの混合を行うことでメカノクロミック発光特性を調節し、発光極大波長変化が200 nmに及ぶ、前例の無い自己回復性メカノクロミック発光を示すソフトクリスタルを合理的に創製することに成功しました。

【国際プレスリリース】

<u>EurekAlert!</u> 2019.10.24、<u>EurekAlert!</u> 日本語版 2019.10.24、<u>ScienceDaily</u> 2019.10.24、<u>Phys.org</u> 2019.10.24、<u>faboross</u> エンジニア 2019.10.29

AWARDS



A03 班 中村一希准教授が日本画像学会フェローに選出されました

2019年7月2日受賞

日本画像学会 2018 年度表彰

2019年7月2日(火) 千葉大学けやき会館 大ホール

受賞理由:新規表示関連材料開発を通じ、画像技術の発展に大きく寄与するとともに、学会誌編 集委員長として本学会の発展に多大な貢献を果たした。

A03 班 高江 恭平助教が第 14 回 (2020 年) 日本物理学会若手奨励賞を受賞しました

2019年11月受賞

領域12:ソフトマター物理,化学物理,生物物理(3名受賞) 対象研究:ソフトマターの秩序化における静電相互作用の役割

対象論文:

Kyohei Takae and Akira Onuki, "Fluctuations of local electric field and dipole moments in water between metal walls", J. Chem. Phys. 143, 154503 (2015).

Kyohei Takae and Hajime Tanaka, "Self-organization into ferroelectric and antiferroelectric crystals via the interplay between particle shape and dipolar interaction", Proc. Natl. Acad. Sci. 115, 9917 (2018).

Kyohei Takae and Hajime Tanaka, "Hydrodynamic simulations of charge-regulation effects in colloidal suspensions", Soft Matter 14, 4711 (2018).



▍ 令和元年度ソフトクリスタル領域会議 ⑴

2019年9月12日(木)にソフトクリスタル領域会議が、名古屋大学 坂田・平田ホールに て行われました。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18名の先生方に、 各自の研究紹介及び研究計画についてご発表いただきました。領域代表からの挨拶や事務局連絡 に引き続き、順次ご発表がスタートしました。領域メンバー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4名の先生方にご発表頂き、続くコー ヒーブレイクを挟んで、さらに4名の先生方にご発表頂きました。特に公募班の先生方は領域に ご参画頂いてから、まだ日が浅いにもかかわらず着実に成果を上げられ、他のメンバーの目を釘 付けにする突出した研究成果の発表も多数ありました。その中には、共同研究ならではの幅広い 学問領域に対して強いインパクトを与え得る成果も多く見受けられました。本研究領域が導いた 成果として、今後次々と公開されることで、科学技術振興や社会貢献が大いに期待されます。質 疑応答では、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発表者と参加者の間で議論が続きました。会議後半も同様に、 10名の先生方からご発表頂きました。会議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、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、さらなる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(A02-02 研究分担者)

【プログラム】

ソフトクリスタル領域会議

日時:2019年9月12日(木)9:20-16:30(含意見交換会)

会場:名古屋大学 坂田・平田ホール(理学南館)

9:20-9:25 開会の挨拶:加藤 昌子 領域代表、

連絡・司会進行:石井 和之 A03 班・班長

9:26-9:44 A03 班 高江 恭平 (東大生産研)

9:45-10:03 A03 班 木下 卓巳 (東大先端研)

10:04-10:22 A01 班 小門 憲太 (北大院理)

10:23-10:41 A01 班 井口 弘章 (東北大院理)

10:41-10:51 休憩 (コーヒーブレイク)

10:51-11:09 A01 班 鈴木 康介 (東大院工)

11:10-11:28 A01 班 酒田 陽子 (金沢大理工)

11:29-11:47 A01 班 松本 有正 (奈良女大院自然)

11:48-12:06 A01 班 植草 秀裕 (東工大院理)



意見交換会(昼食)

13:10-13:28 A02 班 田代 省平 (東大院理)

13:29-13:47 AO2 班 伊藤傑 (横国大院工)

13:48-14:06 A02 班 大山陽介 (広島大院工)

14:07-14:25 AO2 班 西堀 英治 (筑波大数理)

14:26-14:34 A01 班 生越 友樹 (京大院工)

14:35-14:45 休憩 (コーヒーブレイク)

14:46-15:04 AO3 班 山中正道 (静岡大院理)

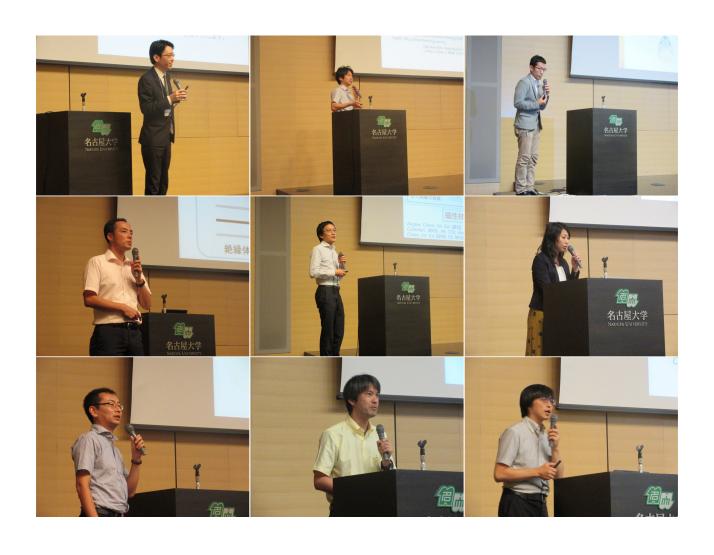
15:05-15:23 A03 班 長谷川 靖哉 (北大院工)

15:24-15:42 AO3 班 立川 貴士 (神戸大分子フォトサイエンス研究センター)

15:43-16:01 AO3 班 羽田 真毅 (筑波大エネルギー物質科学研究センター)

16:02-16:20 A03 班 石川 立太 (福岡大理)

おわりに









■ 第 5 回日本 - 台湾 - シンガポール - 香港合同錯体化学会議(5th Japan-Taiwan-Singapore-Hong Kong Quadrilateral Symposium on Coordination Chemistry)開催報告

日本 - 台湾 - シンガポール - 香港合同錯体化学会議(5th Japan-Taiwan-Singapore-Hong Kong Quadrilateral Symposium on Coordination Chemistry, QSCC2019)(主催:錯体化学会、共催:分子科学会、名古屋大学、新学術領域研究「配位アシンメトリー」、新学術領域研究「ソフトクリスタル」)が令和元年 9 月 19 日から 22 日まで名古屋大学において開催されました。本国際会議は、錯体化学会の国際化の一環として 2006 年の第 1 回日英二国間会議から毎年、錯体化学会討論会に合わせて開催されてきた二国間会議を、成長著しいアジア圏にも広げることを目的に企画されました。今回の QSCC2019 では、台湾、シンガポール、香港から著名な研究者から新進気鋭の若手まで幅広い年齢層の研究者 20 名を招待し、日本側からも 15 名の研究者に講演をお願いしました。海外の招待講演者(敬称略)は以下のとおりです。

台湾8名:

Shie-Ming Peng, Yi-Chou Tsai, Kuang-Lieh Lu, Chen-Hsiung Hung, Ching-Wen Chiu, Hsueh-Ju Liu, Mu-Chieh Chan, Ming-Li Tsai

シンガポール6名:

John Yip, Weng Kee Leong, Wee Han Ang, Dan Zhao, Han Sen Soo, Rowan D. Young 香港 6 名:

Vivian Wing-Wah Yam, Zhengtao Xu, Fuk Yee Kwong, Ken C. F. Leung, Ho Yu Au-Yeung, Man-Kin Wong

日本 15 名:

Yoshihito Watanabe, Mitsuhiko Shionoya, Kazuyuki Ishii, Kohtaro Osakada, Shigeyuki Masaoka, Mizuki Tada, Masaaki Ohba, Sayaka Uchida, Nobuto Yoshinari, Atsushi Kobayashi, Masayuki Nihei, Hiroaki Iguchi, Zhongyue Zhang, Kiyonori Takahashi, Takashi Takeda

今年の錯体化学会討論会の会期は分子科学討論会と連続しており、同じ名古屋大学において開催されました。この絶好の機会に QSCC2019 は両学会とのジョイント国際シンポジウムとして開催することができました。錯体化学会討論会前前日の9月19日に開催されたウェルカムパーティーを皮切りに、錯体化学会討論会前日および分子科学討論会最終日に当たる9月20日に1件の基調講演(Prof. Shie-Ming Peng)を含めた20件の招待講演を野依学術交流会館にて行いました。分子科学会とのジョイントは初めての試みでしたが、分子科学会からの招待講演者4名を含めた多くの発表に多数の当日参加者が来場し、白熱した議論が交わされました。両学会のジョイントが、発表者のみならず参加者にも刺激的で有益であったと感じられるものでした。また、2つの新学術領域研究(「配位アシンメトリー」および「ソフトクリスタル」)のジョイントシンポジウムとして、それぞれの観点から意見交換が行われたことも大変有意義でした。

翌日は錯体化学会討論会内の各セッションに分かれて15件の招待講演を行い、錯体化学会討論会参加者も交えたディープな議論がなされました。また、海外招待講演者には錯体化学会討論会



初日のポスター会場も見学してもらい、興味あるポスターには積極的に議論に加わっていただく ようお願いしました。英語の発表に不慣れな学生には少し負担になったかもしれませんが、今後 の国際化を考えれば有益な経験になったのではないかと思います。22日には錯体化学討論会の懇 親会にも参加してもらい、同じ時間を密に共有することで研究交流のみならず、研究者間の信頼 醸成にも役立てられたものと確信します。最後に本国際会議の企画段階よりサポートしていただ いた錯体化学会関係者の皆様ならびに協賛企業、協賛領域の皆様に深く感謝いたします。



文責 加藤 昌子・小林 厚志 (A01-01 研究代表者・研究協力者)



■ 令和元年度ソフトクリスタル領域会議 ②

2019年11月11日(月)に、ソフトクリスタル領域会議(共同研究推進会議)が東京大学生産 技術研究所にて開催されました。本領域の研究者が一堂に会し、前回の領域会議では報告されて いなかった公募班の研究者を中心に17名の研究代表者が研究の進捗状況について報告されまし た。本会議では、新しいソフトクリスタルの創製、これまでにない物性・機能の発現、新規物質 の詳細な構造や結晶成長機構の解明につながる分析技術等について、各研究者の専門性が活かさ れた独創的な研究成果が数多く報告されました。また、今回の研究報告では多くの発表者から本 領域に参画している研究者間における共同研究の進歩状況についても詳細に説明いただきました。 計画班に加えて公募班の研究者が参画したことにより、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共同研究が順調に進行していることが確認でき、本領域研究の多様性を改 めて感ずる良い機会となりました。領域会議も3年目後半になり、各研究者の専門研究領域に対 する相互理解がかなり深まりつつありますが、今回も休憩時間や意見交換会の時間を利用して活 発な議論が行われ、進行中の共同研究や今後の研究展開について寸暇を惜しんで研究打合せが行 われておりました。また、新たな共同研究の提案についての熱を帯びた会話が随所で漏れ聞こえ てくる雰囲気の中、一日を通して議論が深まりました。

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。

塩塚 理仁(A01-01 研究分担者)

【プログラム】

ソフトクリスタル領域会議(共同研究推進会議)

日時:令和元年11月11日 9:20-16:30

会場:東京大学生産技術研究所 中セミナー室1 (An401・402)

9:20 ~ 挨拶・連絡 (加藤 昌子 領域代表、石井 和之 AO3 班・班長)

9:25 ~ A01 班 佐藤 弘志 (東大院工)

9:43 ~ A01 班 黒田 玲子(中部大総合工学研究所)

10:01 ~ A03 班 大久保 貴志(近畿大理工)

10:19 ~ A02 班 岩佐 豪 (北大院理)

10:37~【休憩】

10:55 ~ A02 班 内橋 貴之 (名大院理)

11:13 ~ A02 班 持田 智行(神戸大院理)

11:31 ~ A02 班 嘉部 量太 (沖縄科技大)

11:49 ~ AO3 班 篠﨑 一英 (横市大院生命ナノ)

12:07~【意見交換会】

13:30 ~ A03 班 森川 淳子 (東工大院物質理工)

13:48 ~ A03 班 平田 修造 (電通大院情報理工)

14:06 ~ A03 班 岩村 宗高(富山大院理工)



14:24 ~ A03 班 尾崎 雅則 (阪大院工)

14:42~【休憩】

14:57 ~ A03 班 中嶋 誠 (阪大レーザー研)

15:15 ~ A03 班 田所 誠 (東理大理)

15:33 ~ A03 班 吉川 浩史 (関学大理工)

15:51 ~ A01 班 榊 茂好(京大福井センター)

16:09 ~ A01 班 宇部 達 (中央大研究開発機構)

16:27 ~ 挨拶・連絡 (加藤 昌子 領域代表、石井 和之 A03 班・班長)







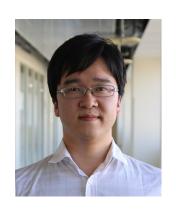
FRONTIER

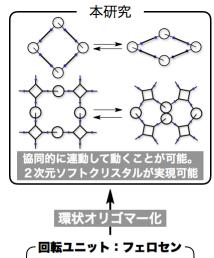


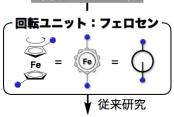
フェロセン環状オリゴマーを鍵とする 2次元ソフトクリスタルの創成

佐藤 弘志 東京大学大学院工学系研究科・講師 (A01 公募班 研究代表者)

構造柔軟性を有する2次元結晶、すなわち『2次元ソフトク リスタル』の合理的構築を目指し、結晶性2次元格子に動的機 能を発現させる手法の開拓に挑戦しています。本研究では、回 転可能な関節部位として「フェロセン」を導入した大環状オリ ゴマーを基本単位とするアプローチにより、その実現を目指し ています(図1)。この着想は、本研究代表者がこれまでにさま ざまな刺激応答性多孔体の合成を行うと共に、結晶構造解析を 中心とした構造の同定により、動的機能のメカニズム解明に大 きく貢献してきた経験[1]-[4]に基づいており、『複数の構成要 素が互いに連動して動くことが強制される、すなわち協同的な 動きを単純な幾何学的要請として分子系に導入することで、2 次元ソフトクリスタルの合理的な合成が可能である』とのアイ デアを思い付くに至りました。これまでに、2~6個のフェロセ ンユニットを、剛直なリンカー(ジアセチレンや Pt- アセチリド) で連結した大環状オリゴマーの合成と単離に成功しています。 今後は、得られた大環状オリゴマーの結晶構造ならびに動的機 能の開拓を行っていく予定です。







溶液では可動部位として働いても 固体では動かない

図1. フェロセンを関節ユニッ トとする環状オリゴマーからな る2次元ソフトクリスタルの実 現

- [1] S. Suginome et al. J. Am. Chem. Soc. 141, 15649–15655 (2019). DOI: 10.1021/jacs.9b07732
- [2] V. K.-M. Au et al. J. Am. Chem. Soc. 141, 53-57 (2019). DOI: 10.1021/jacs.8b09987
- [3] H. Yamagishi et al. Science 361, 1242–1246 (2018). DOI: 10.1126/science.aat6394
- [4] Y. Zheng et al. Nature Commun. 8, 100 (2017). DOI: 10.1038/s41467-017-00122-5

FRONTIER



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

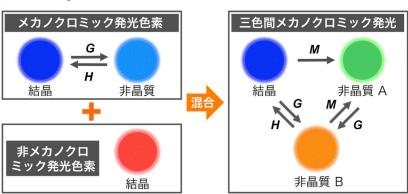
伊藤 傑

横浜国立大学大学院工学研究院•准教授 (A02 公募班 研究代表者)



「こする」などの機械的な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」は、ソフ トクリスタルが示す代表的な刺激応答特性の一つです。メカノクロミック発光性ソフトクリスタ ルは、多くの場合、機械的刺激に応答して発光色が長波長化し、加熱や有機溶媒の曝露によって 元に戻る二色間の発光色変化を示します。一方、これまでに我々は、「変化した発光色の自己回復」 や「こする力の強さに応じた発光色の二段階変化」が起こるメカノクロミック発光性有機ソフト クリスタルに関する研究を進めてきました[1,2]。

本研究では、多色間のメカノク ロミック発光を達成するための新 手法を確立することを目的として います。現在までに、メカノクロ ミック発光性色素を非メカノクロ ミック発光性色素と混合すること による、三色間のメカノクロミッ ク発光を実現しています (図 1)^[3]。 さらに、発光波長だけでなく発光 色の回復挙動も併せて制御するこ



G: Grinding (機械的刺激), H: Heating (加熱), M: Melting (融解)

図1. 三色間メカノクロミック発光を実現する新手法

とにも成功しています^[4]。また、領域内共同研究により、種々のソフトクリスタルにおける機械 的刺激応答性の定量評価も進めています。本研究を通じて、メカノクロミック発光性ソフトクリ スタルの新たな学理の構築に繋がる成果を獲得し、本領域に貢献していく所存です。

- [1] S. Ito, T. Yamada, T. Taguchi, Y. Yamaguchi, M. Asami, Chem. -Asian J. 11 (13), 1272-1275 (2016) DOI: 10.1002/ asia.201600526
- [2] S. Ito, T. Yamada, M. Asami, ChemPlusChem 81 (12), 1272–1275 (2016) DOI: 10.1002/cplu.201600409
- [3] S. Ito, G. Katada, T. Taguchi, I. Kawamura, T. Ubukata, M. Asami, CrystEngComm 21 (1), 53-59 (2019) DOI: 10.1039/C8CE01698D (Selected as Back Cover)
- [4] M. Ikeya, G. Katada, S. Ito, Chem. Commun. 55 (82), 12296–12299 (2019) DOI: 10.1039/C9CC06406K (Selected as Back Cover)

FRONTIER



有機ハライド鉛ペロブスカイトの 柔軟な結晶構造と光物性

木下 卓巳 東京大学大学院総合文化研究科 • 助教 (A03 公募班 研究代表者)



有機ハライド鉛ペロブスカイトは、ペロブスカイト太陽電池に用いられる半導体として世界中 から注目を集めており、実験室レベルのエネルギー変換効率は単結晶 Si 太陽電池に匹敵する水 準まで開発が進んでいます。これらの材料は溶液プロセスで作製できることも特色といえます。 ペロブスカイト太陽電池は登場から僅か10年余りのまだ若い技術ですが、飛躍的な性能の向上 は材料のポテンシャルがあるからこそ成し得たものであり、世界中で研究開発が激化していま す。ペロブスカイト太陽電池の最もポピュラーな構造は酸化チタンなどの電子輸送材料と、spiro-OMeTAD をはじめとする有機ホール輸送材料を積層したものであり、この構成は全固体型色素増 感太陽電池が研究されていた 1990 年代にはほぼ完成していました。10 年余りの急速な発達の裏 には地道な研究の蓄積があるわけですが、それでもなお解決すべき課題は山積しています。

ペロブスカイトは一般式 ABX3 で表される結晶構造の名称です。ここで、A:有機または金属カ チオン、B:金属カチオン、X:ハロゲンや酸素などのアニオンを指します。ペロブスカイト構造 は CaTiO₃ などの酸化物(鉱物)が古くから知られていますが、太陽電池として注目されているも のは専ら有機ハライド鉛ペロブスカイトです(図 1)。この有機ハライド鉛ペロブスカイトは鉛原

子同士がハロゲン原子で架橋されており、その 隙間に有機や無機のカチオンが入っています。X 線構造解析や理論計算から、鉛とハロゲン原子 間の相互作用ポテンシャル曲線は距離に対して 緩やかに変化することが分かっています。その 柔らかい構造に起因して様々なユニークな物性 を示すことが徐々に明らかになりつつあります。 本研究では、この有機ハライド鉛ペロブスカイ トの示す光物性や太陽電池デバイスの中での振 る舞いについて検討するとともに、鉛を用いな いペロブスカイト材料の開発など新たな機能性 材料の開発にも取り組んでいます。

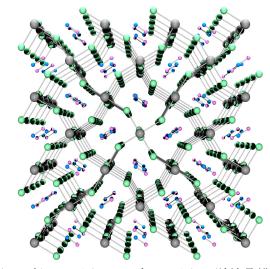


図1. 鉛ハライドペロブスカイトの単結晶構造 (鉛:灰色、ハロゲン:緑色、有機カチオン: 赤青)

新学術領域「ソフトクリスタル」ニュースレター

第9号令和元年12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.